

Kvantitativna i izotopna geokemija (10)

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

Geokemija

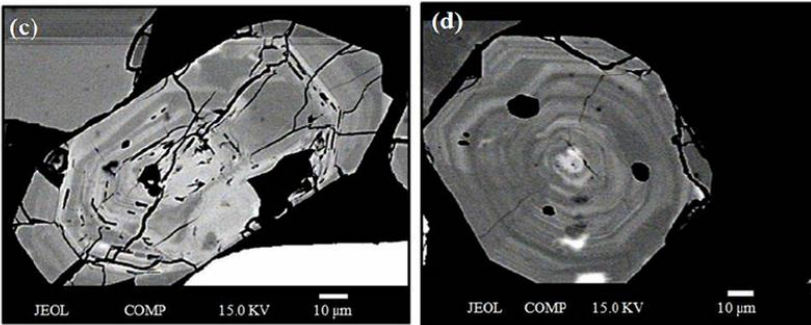
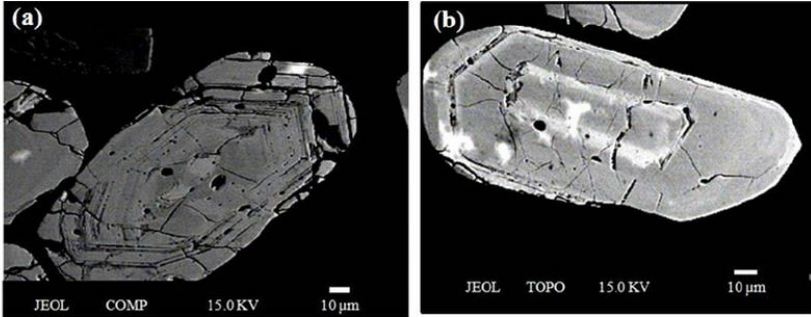
Analitičke metode

Metode određivanja starosti i prikaza podataka

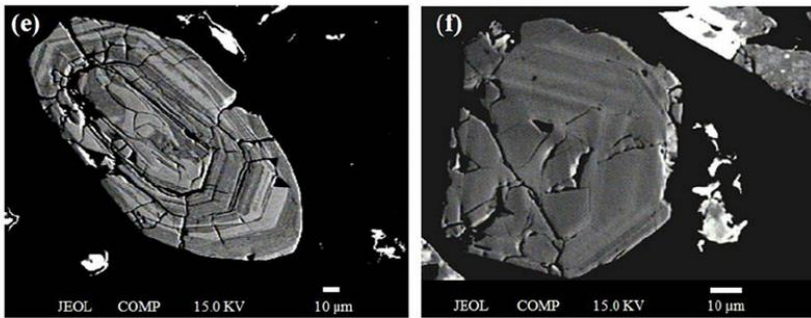
Primjene U-Th-Pb metoda datiranja

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

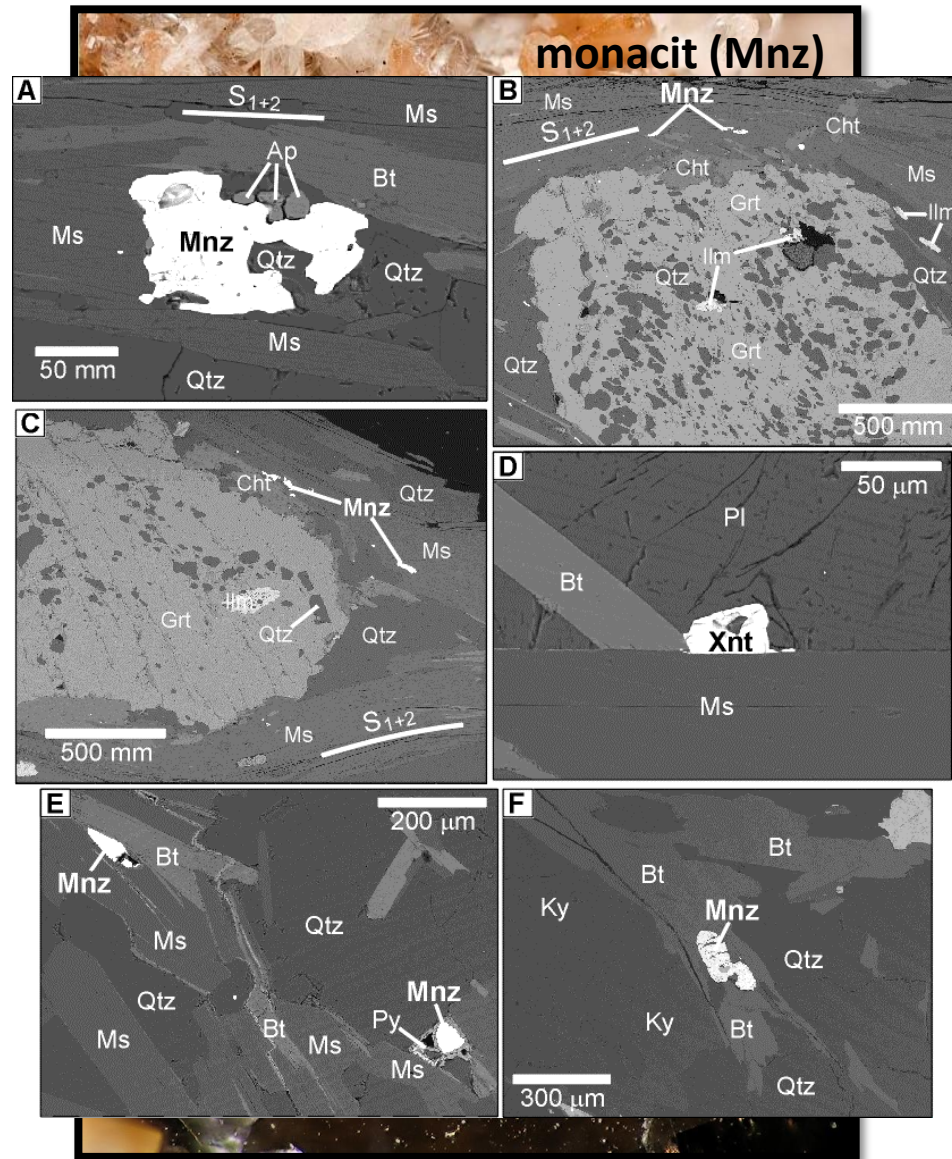
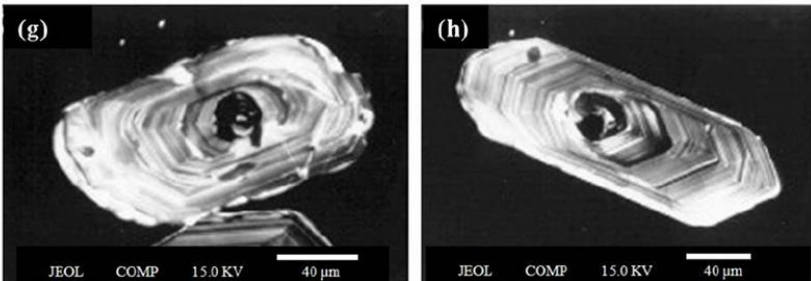
Detrital Zircons

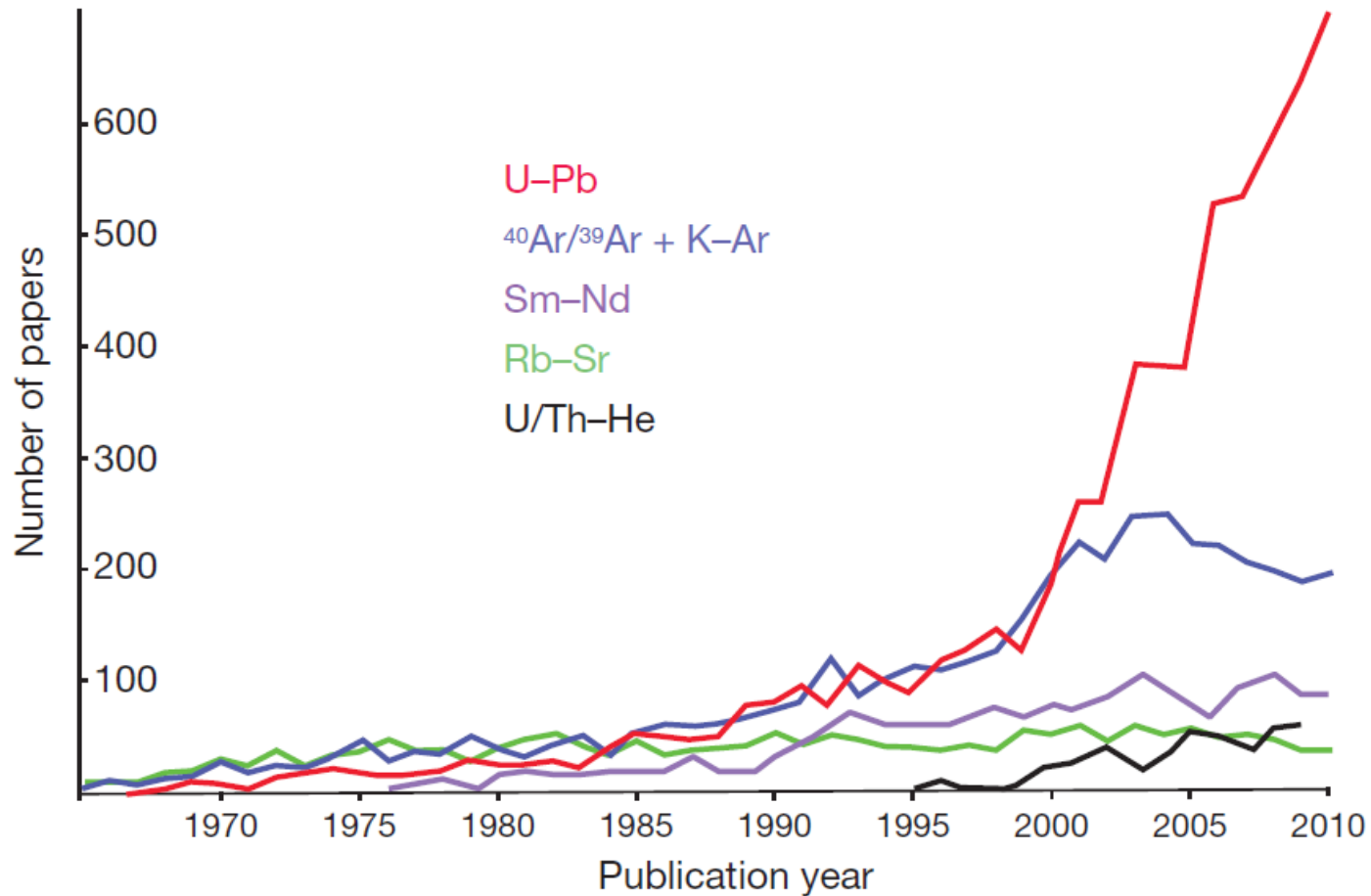


Igneous Zircons



Metamorphic Zircons





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

Geokemijsko ponašanje U-Th-Pb sustava

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

[†] After Henderson and Henderson (2009).

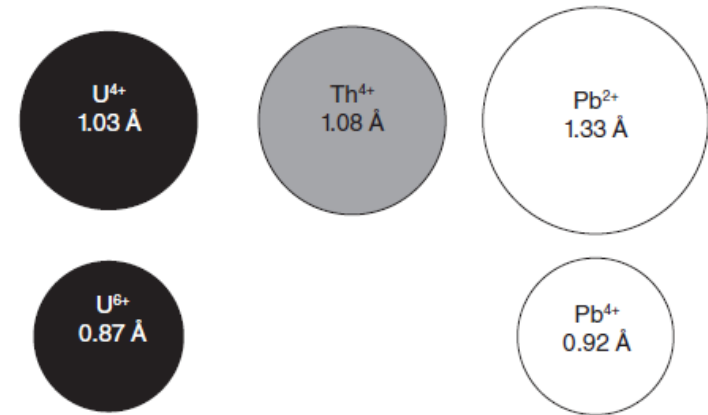
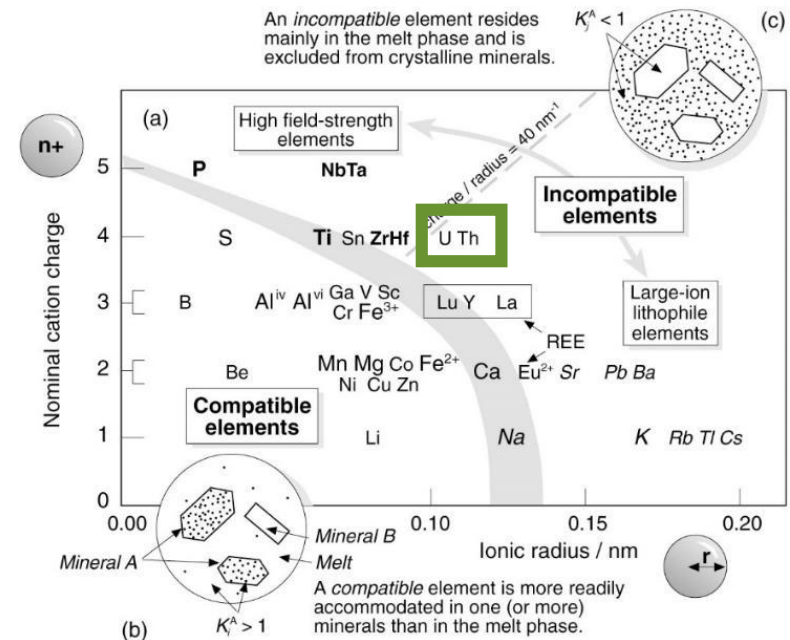
[§] The combined rate constant λ is the sum of the two individual rate constants = $5.543 \times 10^{-10} \text{yr}^{-1}$. The concept of half-life is applicable only to the combined decay of ^{40}K .

* See Figure 3.3.1 for the full decay scheme.

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

Roditeljski izotopi: U, Th

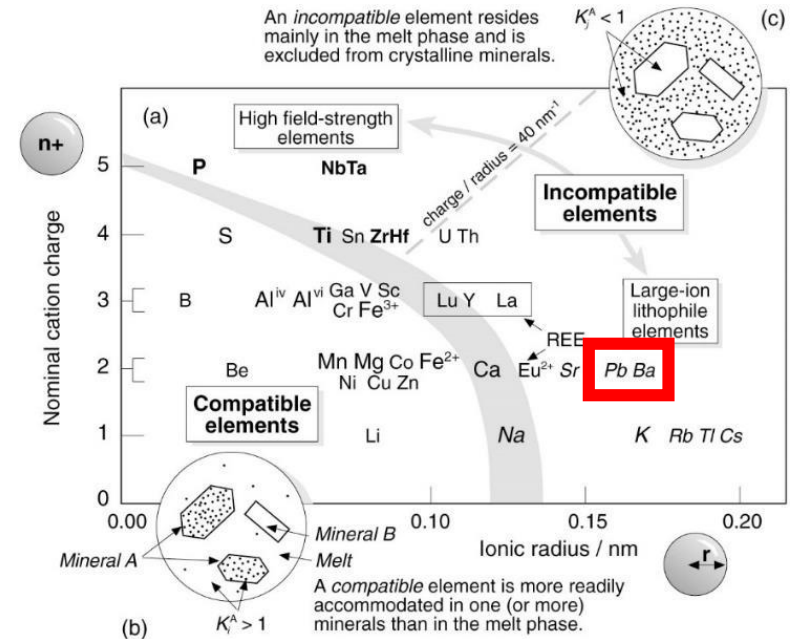
- elementi u tragovima → aktinidi
- **litofilni e.**, refraktorni e.
- u prirodi se javljaju u **4+** oksidacijskom stanju
- vrlo sličnih ionskih radijusa: $U^{4+}=1.05\text{\AA}$, $Th^{4+}=1.10\text{\AA}$
- **bitna razlika: U** može postojati i u **6+** oksid. stanju → **uranil ion (UO_2^{2+})**
 - u takvom stanju stvara spojeve koji su topljivi u vodi → **U = mobilan!**
- posljedica: u **oksidativnim** uvjetima **uranij** se može **odvojiti** od **torija** djelovanjem vode
- minerali domaćini - najvažniji: cirkon, monacit, apatit, ksenotim...



Usporedni prikaz ionskih radijusa uranija, torija i olova.

Radiogena kćer: Pb

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



Izotopi roditeljskih elemenata

uranium

U

92

238.028 91(3)

Stable isotope	Relative atomic mass	Mole fraction
²³⁴ U†	234.040 95	0.000 054
²³⁵ U†	235.043 93	0.007 204
²³⁸ U†	238.050 79	0.992 742

† **Radioactive isotope** having a relatively long **half-life** and a characteristic terrestrial **isotopic composition** that contributes significantly and reproducibly to the determination of the **standard atomic weight** of the **element in normal materials**. The half-lives of ²³⁴U, ²³⁵U, and ²³⁸U are 2.453×10^5 years, 7.03×10^8 years, and 4.47×10^9 years, respectively.

Half-life of radioactive isotope

Less than 1 hour

Between 1 hour and 1 year

Greater than 1 year

215 _U	216 _U	217 _U	218 _U	219 _U	221 _U	222 _U	223 _U	224 _U	225 _U
226 _U	227 _U	228 _U	229 _U	230 _U	231 _U	232 _U	233 _U	234 _U	235 _U
236 _U	237 _U	238 _U	239 _U	240 _U	241 _U	242 _U			

Ključni radioaktivni izotopi:

uranium

U

92

• 238

• 99.2742 %

• 238.05079

[More Information](#)

uranium

U

92

• 235

• 0.7204 %

• 235.04393

[More Information](#)

uranium

U

92

• 234

• 0.0054 %

• 234.04095

[More Information](#)

thorium

Th

90

232.0377(4)

Stable isotope	Relative atomic mass	Mole fraction
²³⁰ Th†	230.033 13	0.0002
²³² Th†	232.038 06	0.9998

† **Radioactive isotope** having a relatively long **half-life** and a characteristic terrestrial **isotopic composition** that contributes significantly and reproducibly to the determination of the **standard atomic weight** of the **element in normal materials**. Half-lives of ²³⁰Th and ²³²Th are 7.56×10^4 years and 1.40×10^{10} years, respectively.

Half-life of radioactive isotope

Less than 1 hour

Between 1 hour and 1 year

Greater than 1 year

208 _{Th}	209 _{Th}	210 _{Th}	211 _{Th}	212 _{Th}	213 _{Th}	214 _{Th}	215 _{Th}	216 _{Th}	217 _{Th}
218 _{Th}	219 _{Th}	220 _{Th}	221 _{Th}	222 _{Th}	223 _{Th}	224 _{Th}	225 _{Th}	226 _{Th}	227 _{Th}
228 _{Th}	229 _{Th}	230 _{Th}	231 _{Th}	232 _{Th}	233 _{Th}	234 _{Th}	235 _{Th}	236 _{Th}	237 _{Th}
238 _{Th}									

Ključni radioaktivni izotopi:

thorium

Th

90

• 232

• 99.98 %

• 232.03806

[More Information](#)

thorium

Th

90

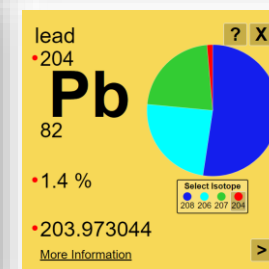
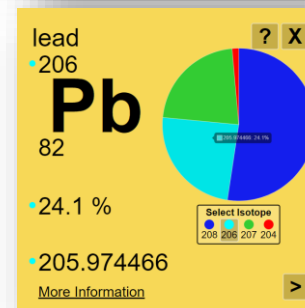
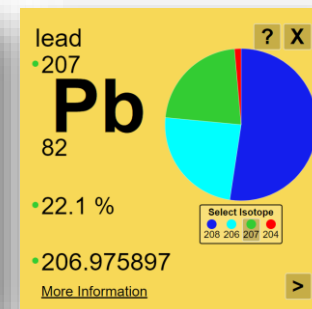
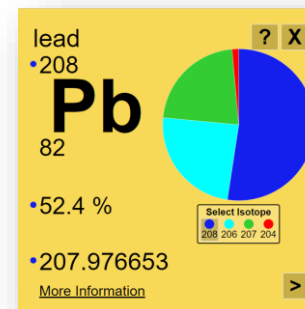
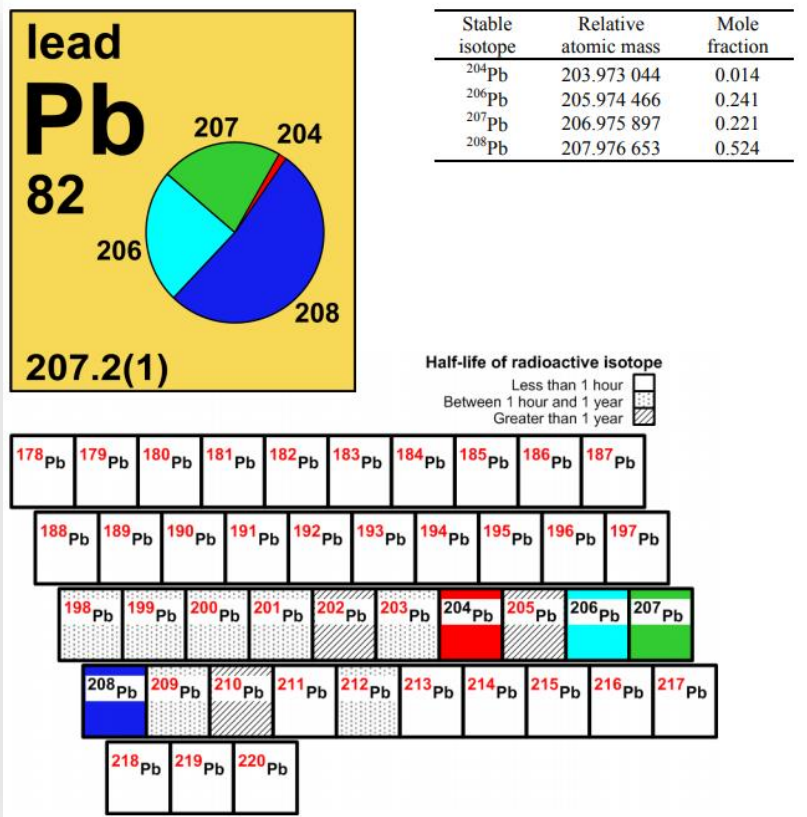
• 230

• 0.02 %

• 230.03313

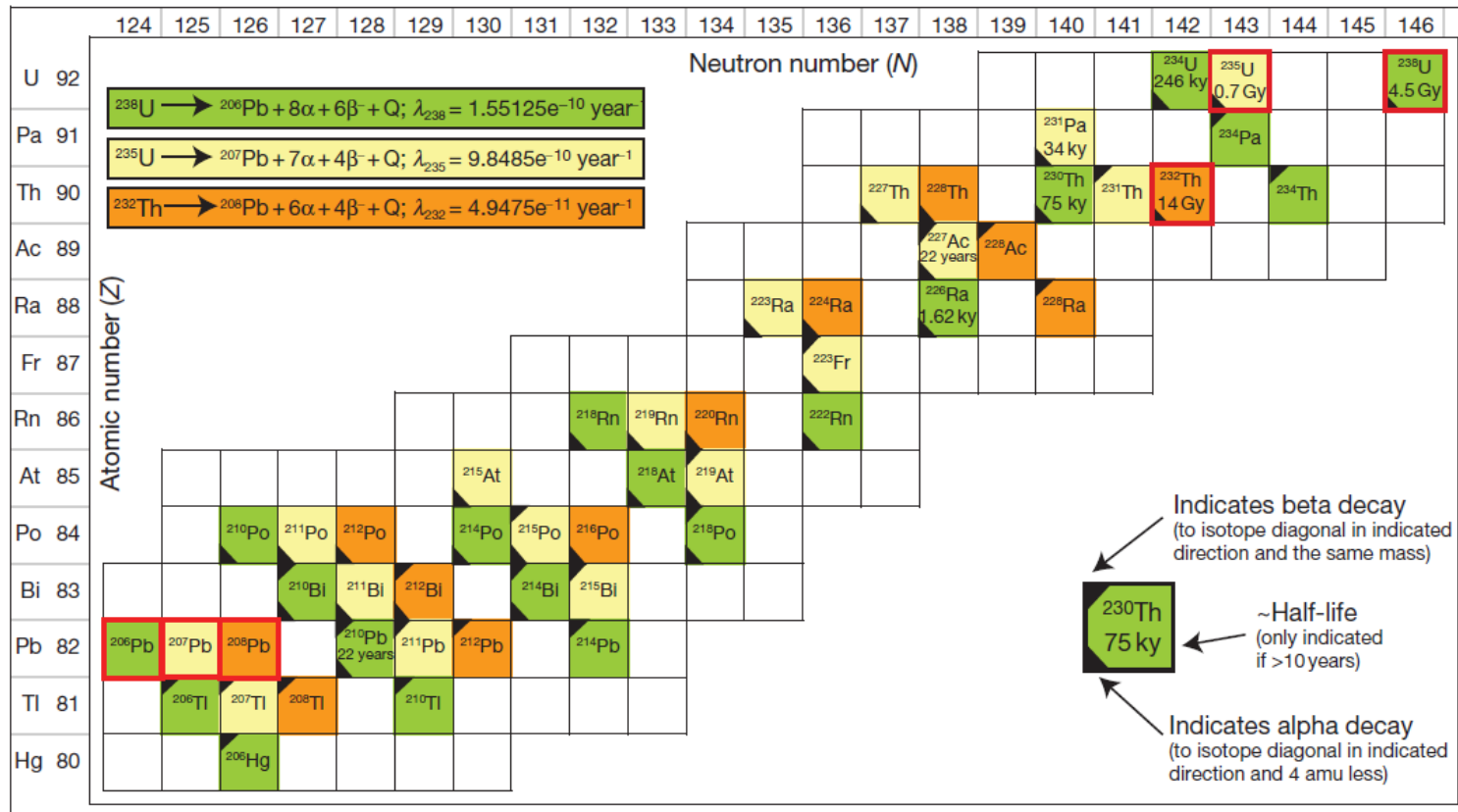
[More Information](#)

Izotopi elementa kćeri

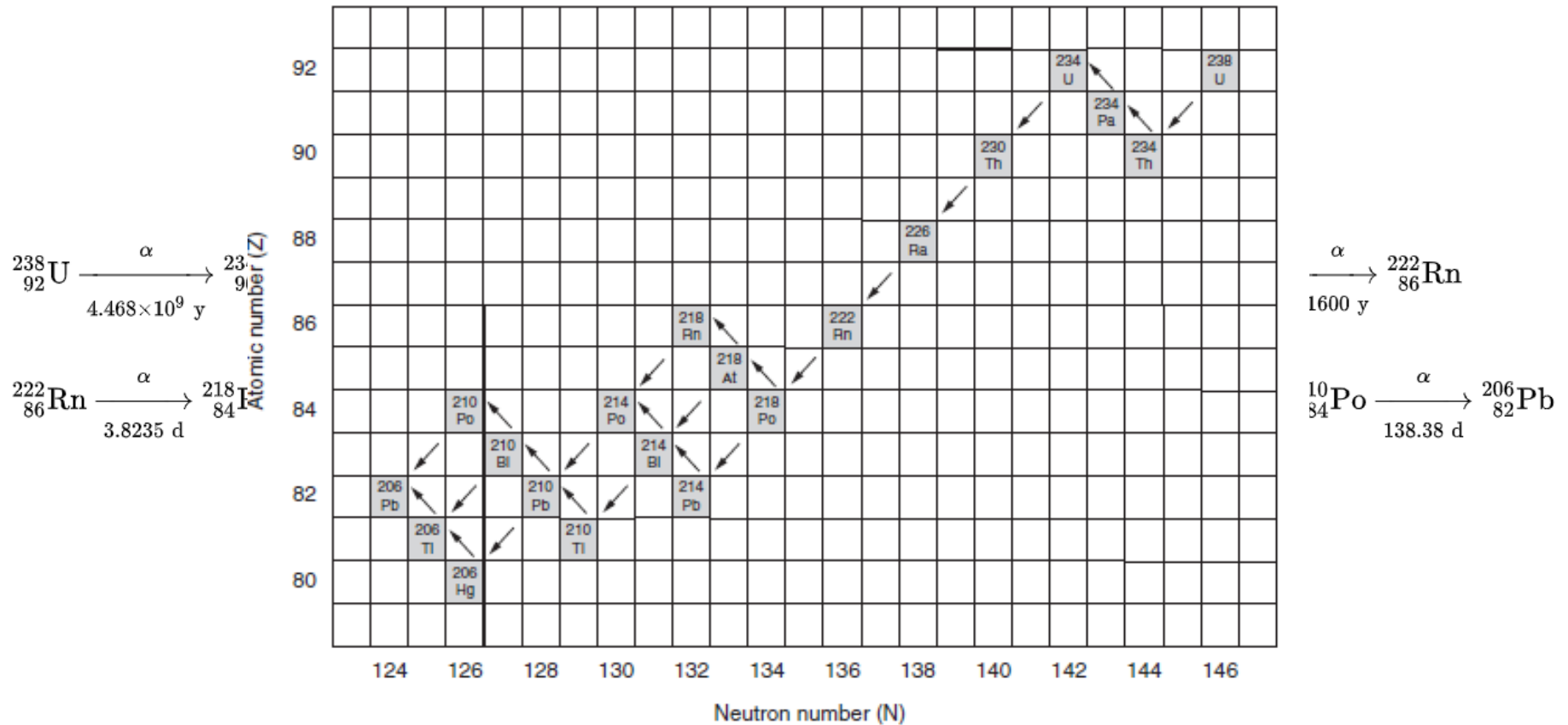
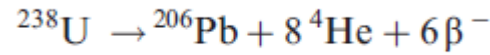


- četiri stabilna izotopa koji se javljaju u prirodi
- izotopi 206, 207 i 208 imaju i radiogenu komponentu = dio prisutne količine izotopa nastaje kao posljedica radioaktivnog raspada roditeljskog U ili Th
- olovo-204 = jedini neradiogeni izotop polova = "kontrolni" izotop

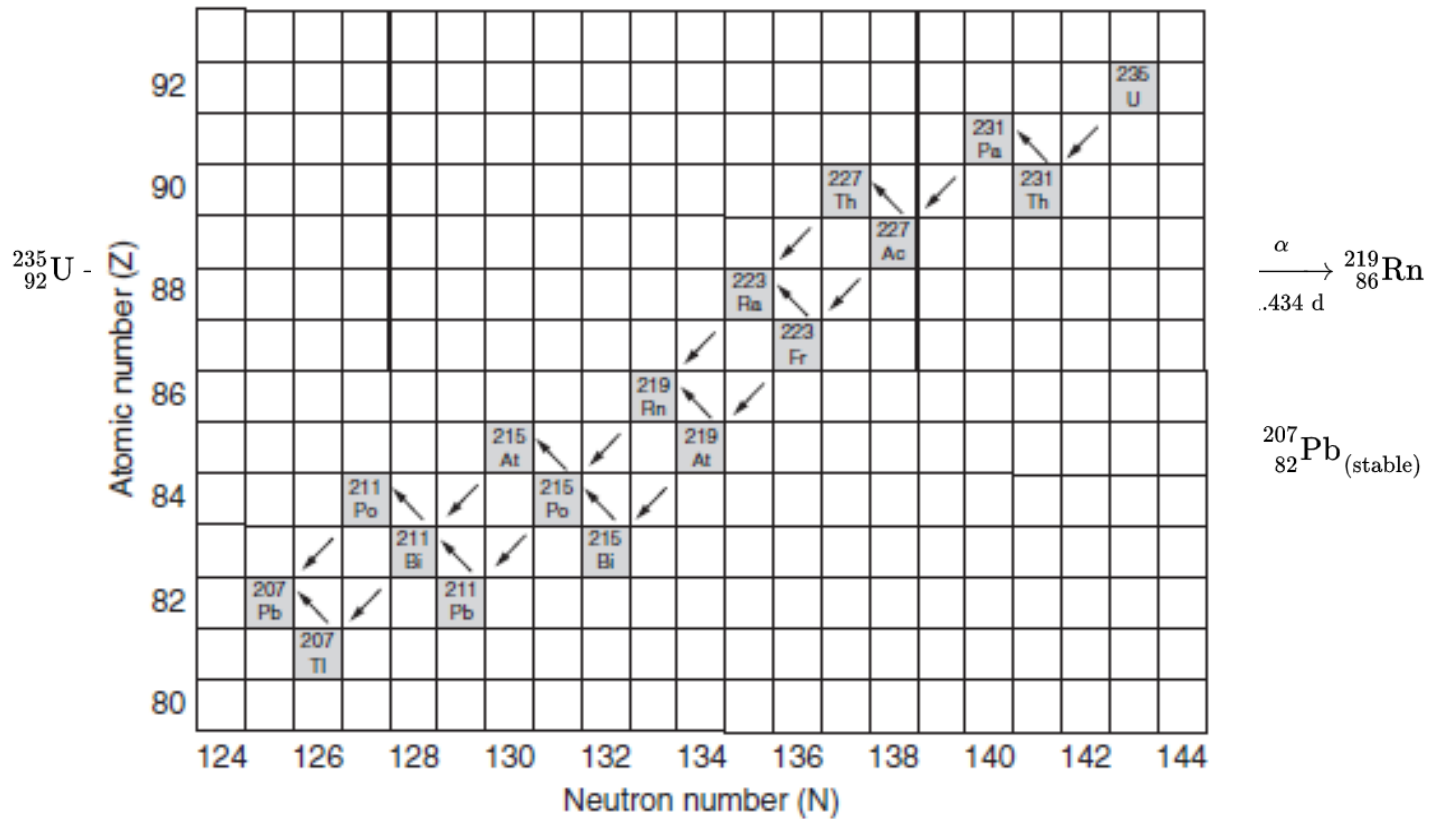
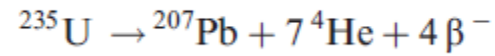
- 3 serije raspada = ukupno 43 izotopa = 12 različitih elemenata
 - niti jedan izotop se ne raspada izravno na Pb izotop
 - niti jedan izotop se ne nalazi u više od jedne serije
 - svaki lanac raspada uvijek rezultira specifičnim izotopom olova



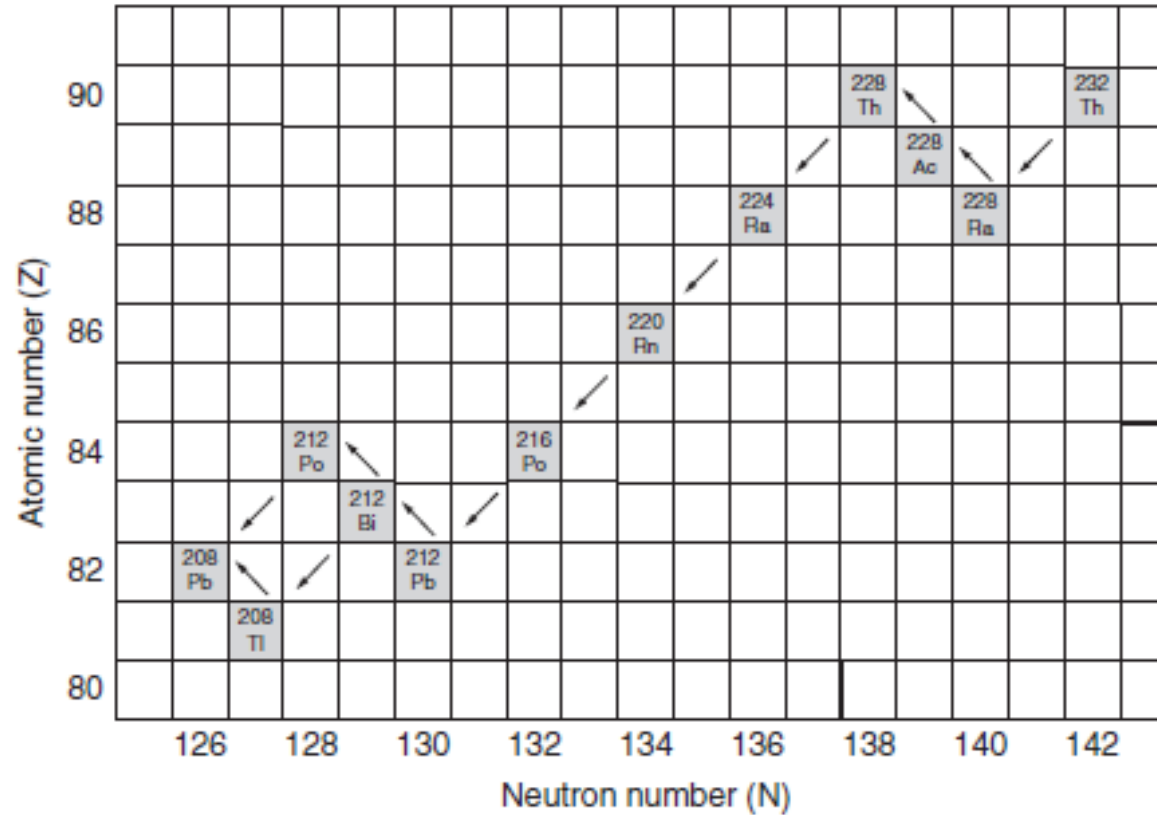
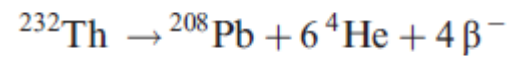
Raspad ^{238}U = uranijeva serija



Raspad ^{235}U = aktinijeva serija



Raspad ^{232}Th



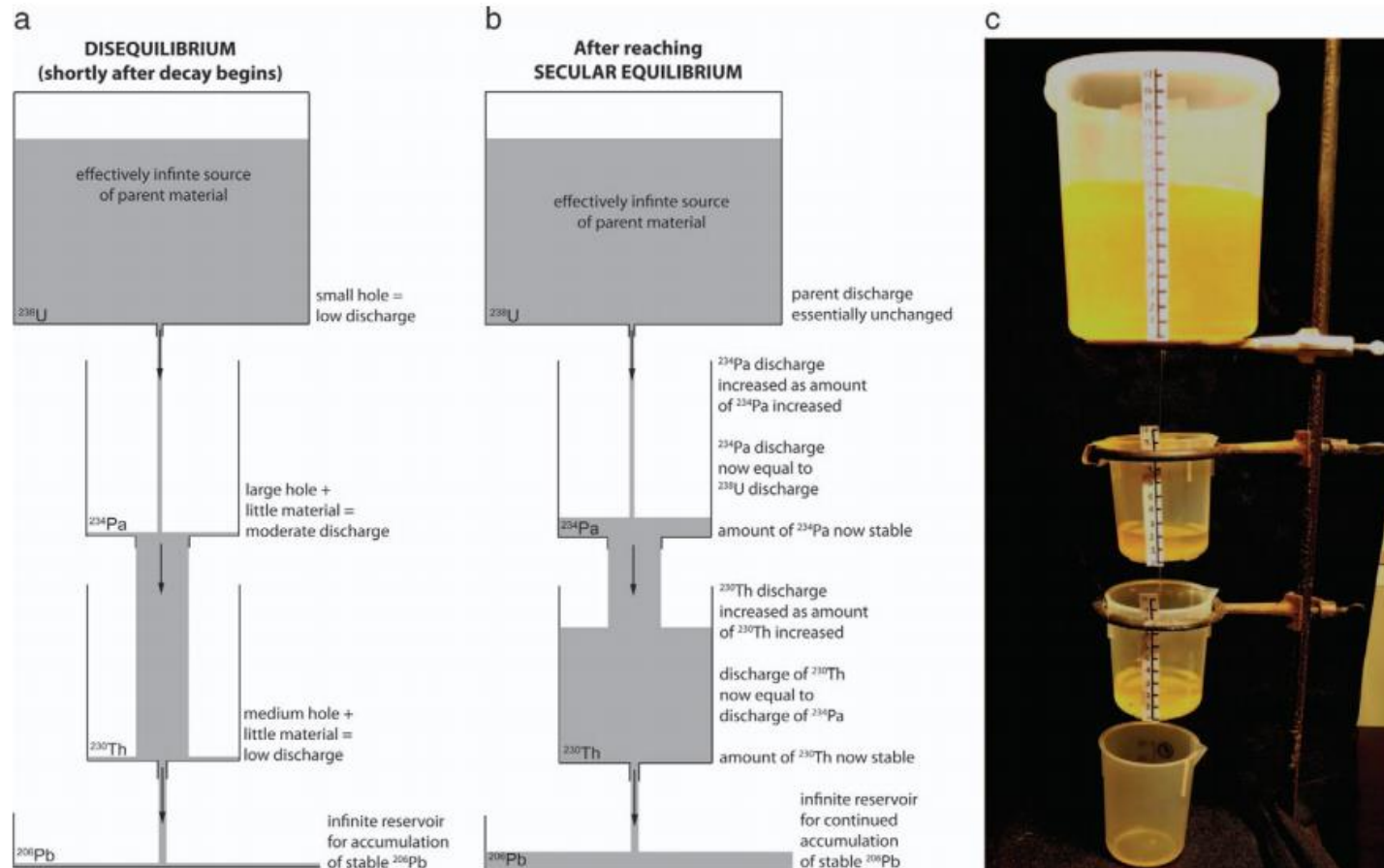
Ako imamo tri serije sa velikim brojem međučlanova, kako je ipak moguće napisati pojednostavljene reakcije za svaku seriju?

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

Video poveznice:

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

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



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

Analitičke metode

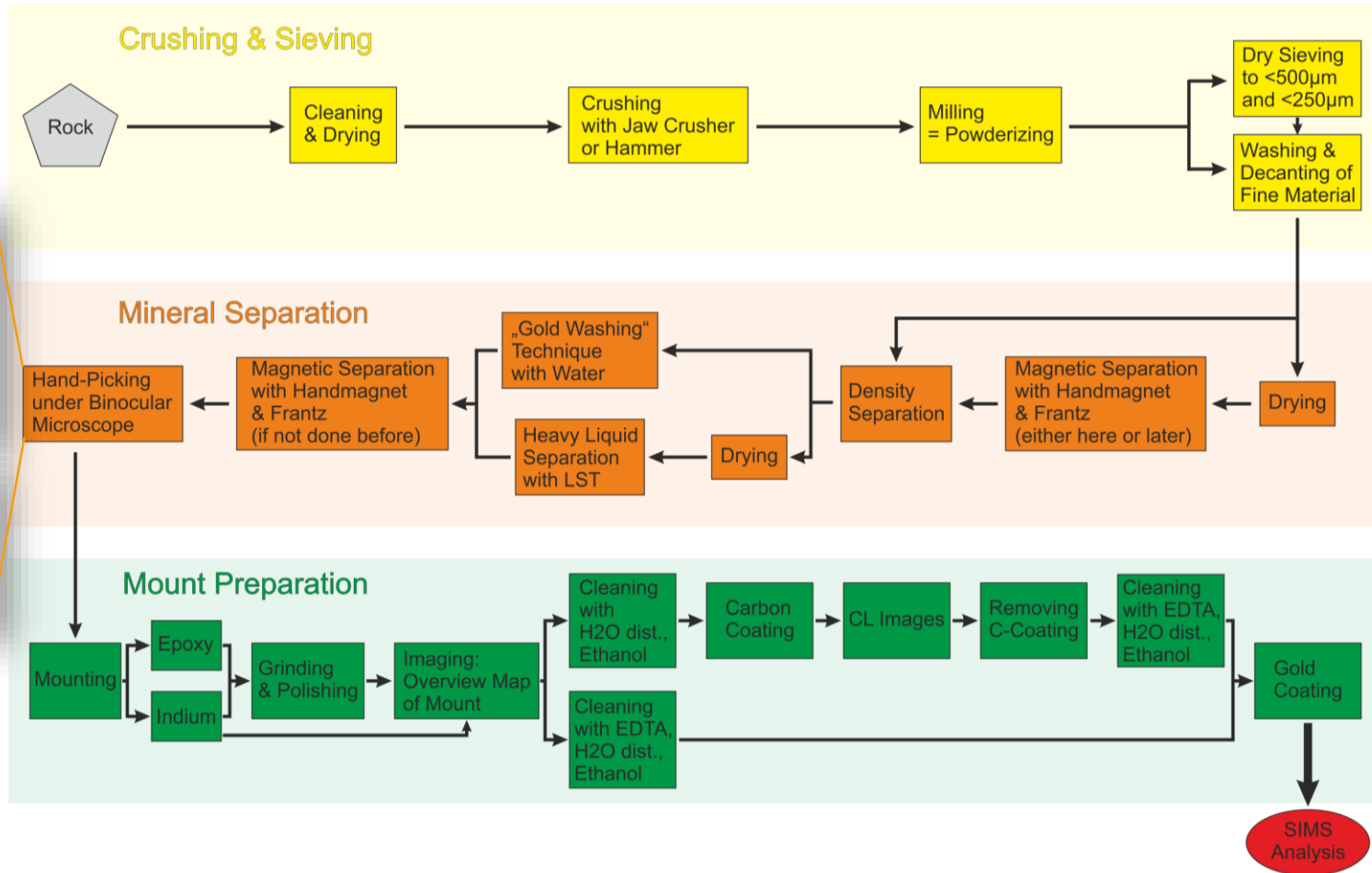
Što datirati?

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

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

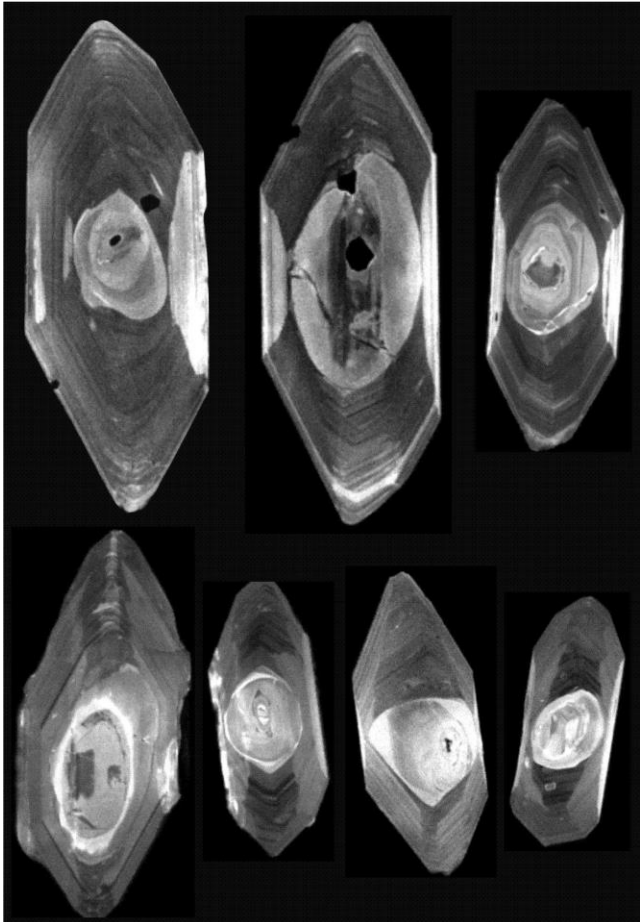
Prikaz minerala koji se danas koriste u geokronološke svrhe u mjerenjima U-Pb metodama.

Uobičajena priprema uzoraka (separacija cirkona):

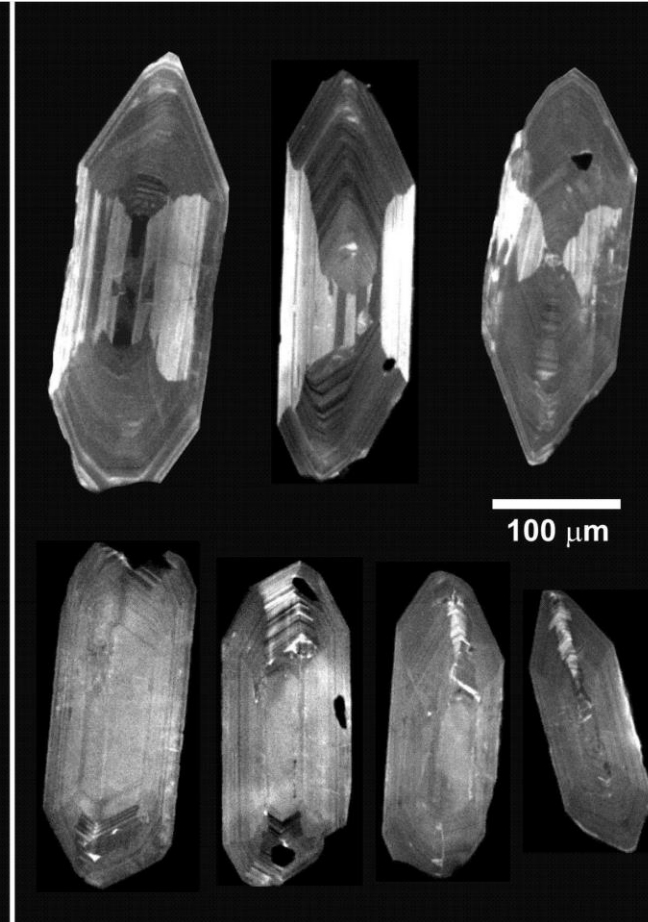


Separirani cirkoni u nabrusku (katodoluminiscentni smimak):

Cirkoni s naslijeđenim jezgrama
(treba izbjegavati prilikom datiranja)

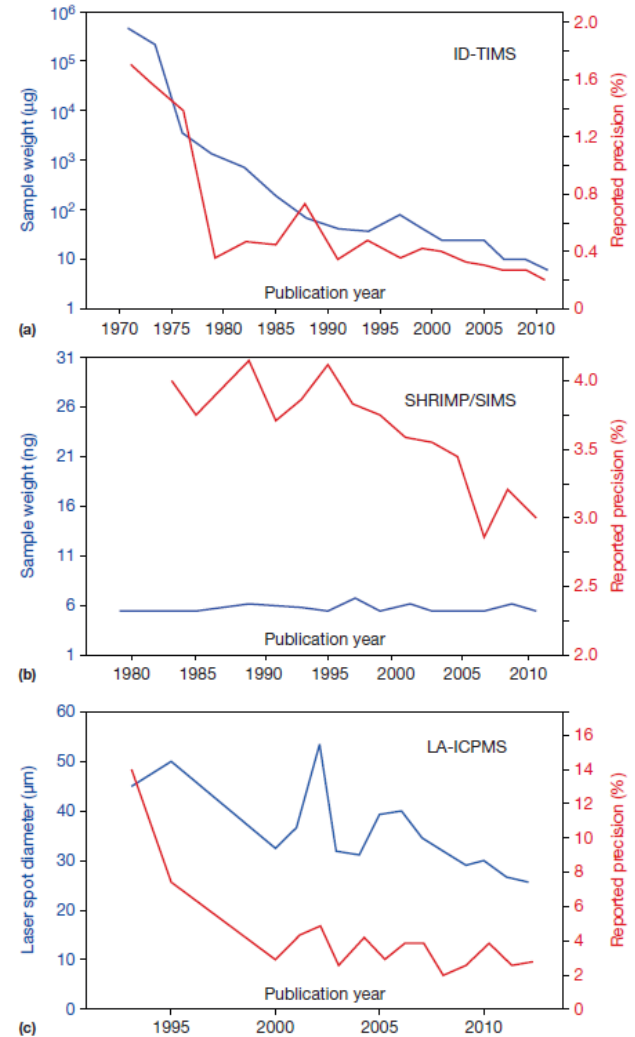
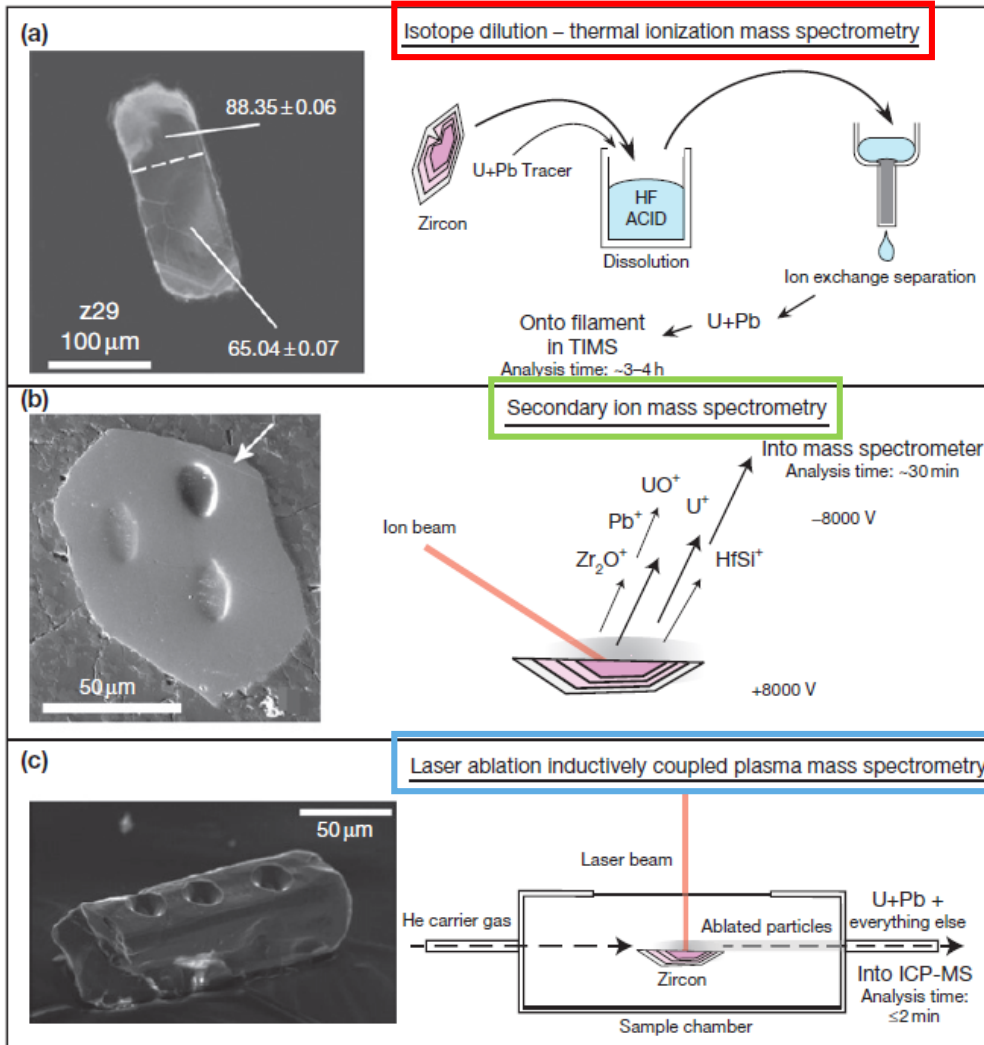


Cirkoni bez jezgara
(pogodni za datiranje)

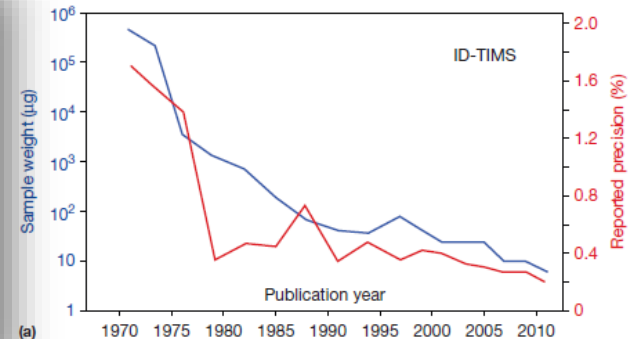
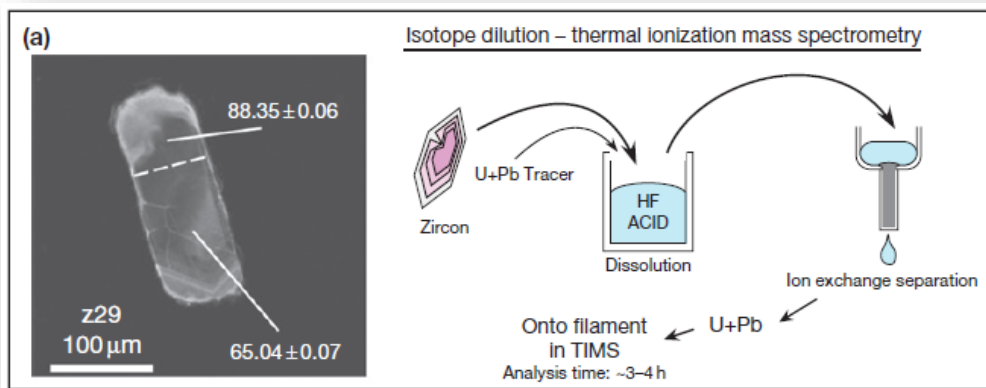


Svi prikazani cirkoni sadrže domene različitih starosti.

Kako datirati?

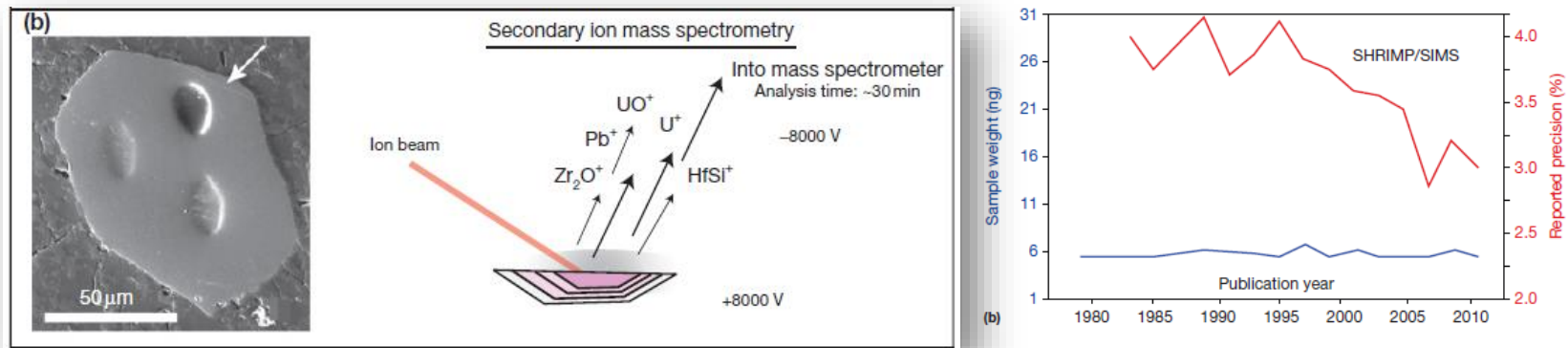


Termalna ionizacijska masena spektrometrija s izotopnim razrjeđenjem (ID-TIMS)



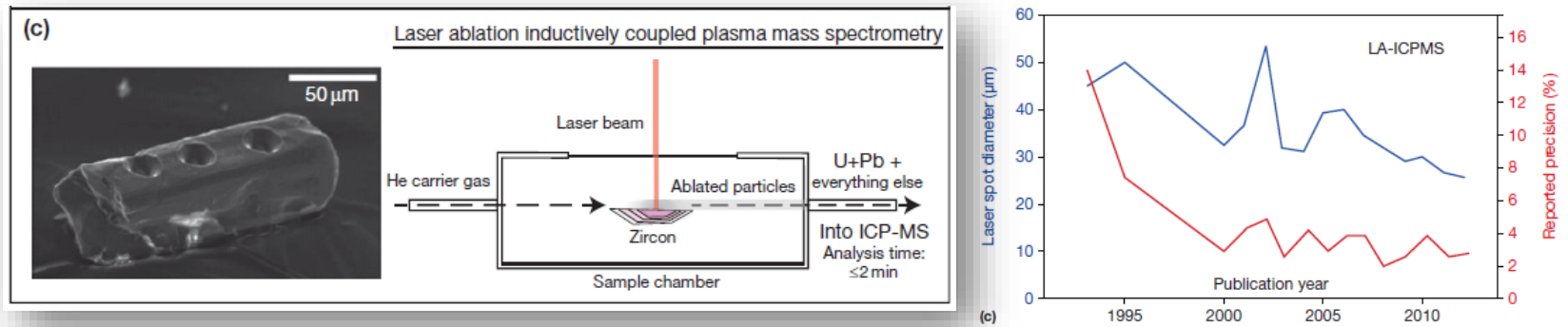
- TIMS = uzorak se otapa i podvrgava nizu postupaka kemijske separacije (tekućinska kromatografija) kako bi se odvojili roditeljski elementi i kćeri do vrlo visokih razina kemijske čistoće
- pripremljenoj otopini dodaje se određena i poznata količina izotopa (= izotopno razrjeđenje) i nanosi se na tungstenov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

Masena spektrometrija sekundarnih iona (SIMS)



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

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



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

Metode određivanja starosti i prikaza geokronoloških podataka

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

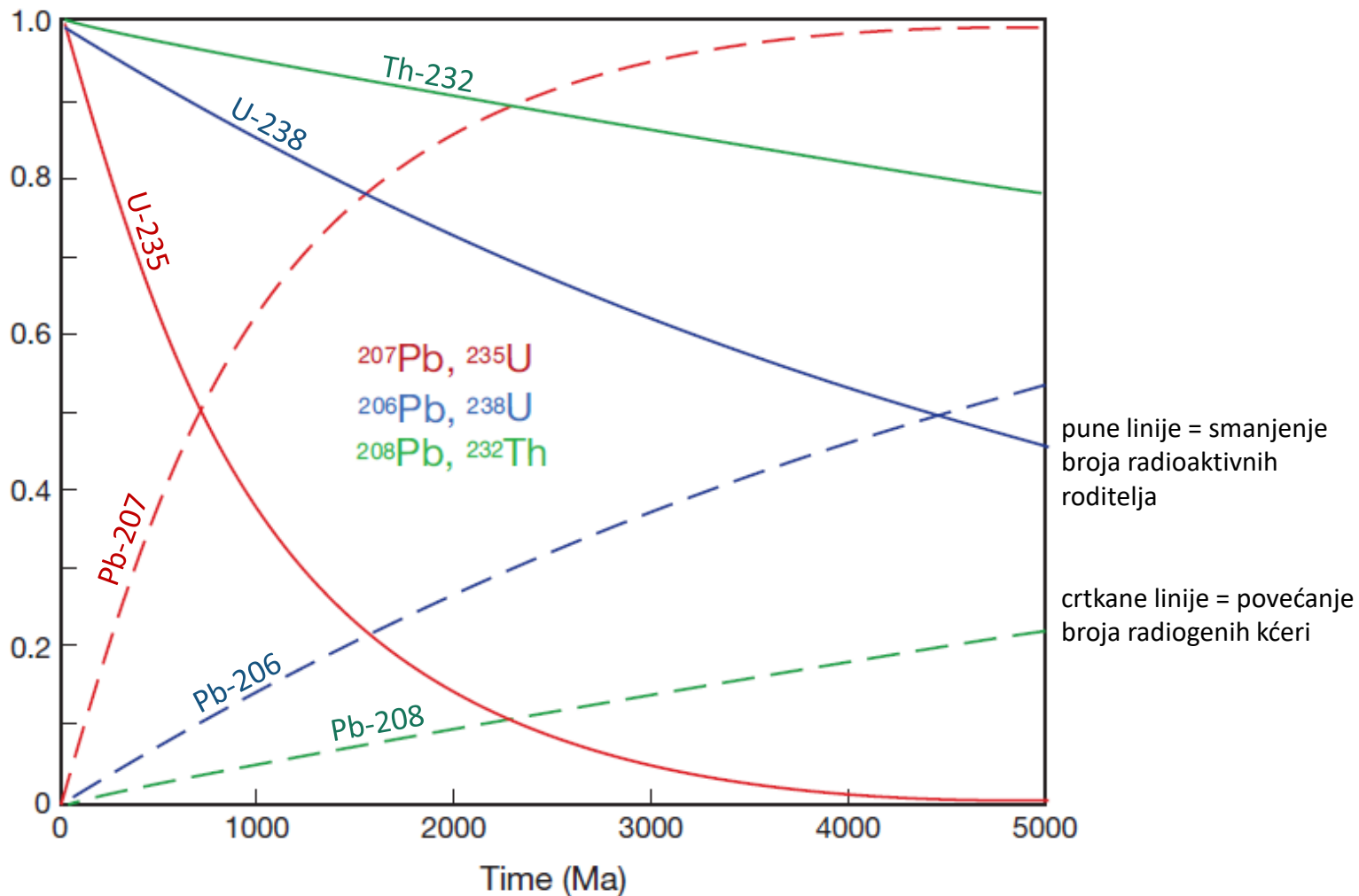
$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 + \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}\right) (e^{\lambda_{238}t} - 1) \quad \Rightarrow \quad t_{206} = \frac{1}{\lambda_{238}} \ln \left(\frac{\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)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

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

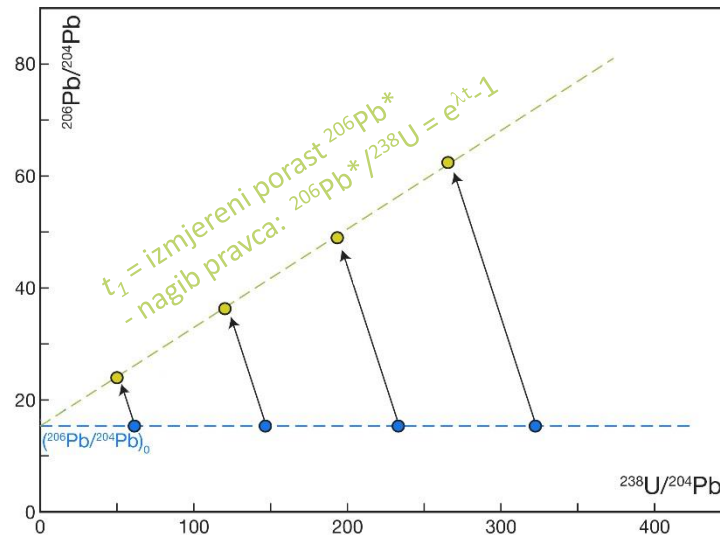
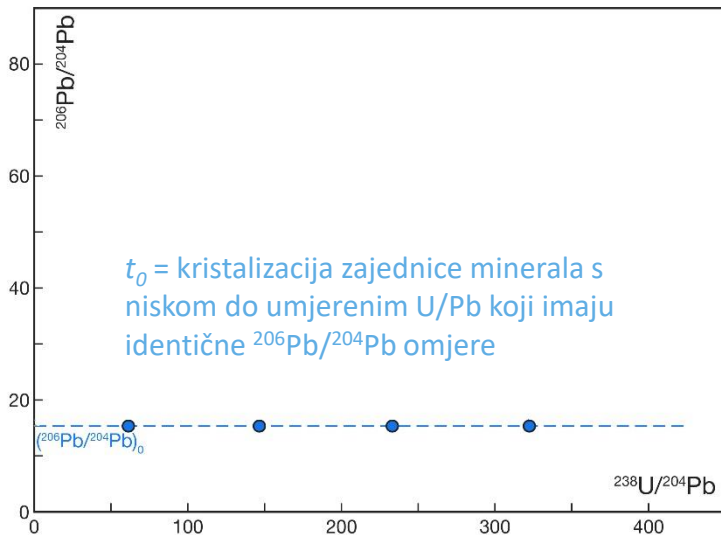
$$\left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) = \left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 + \left(\frac{^{232}\text{Th}}{^{204}\text{Pb}}\right) (e^{\lambda_{232}t} - 1) \quad \Rightarrow \quad t_{208} = \frac{1}{\lambda_{232}} \ln \left(\frac{\left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)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

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

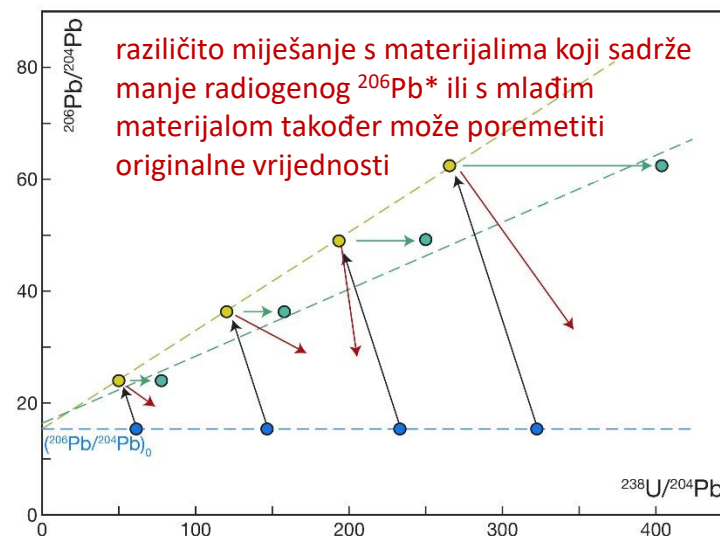
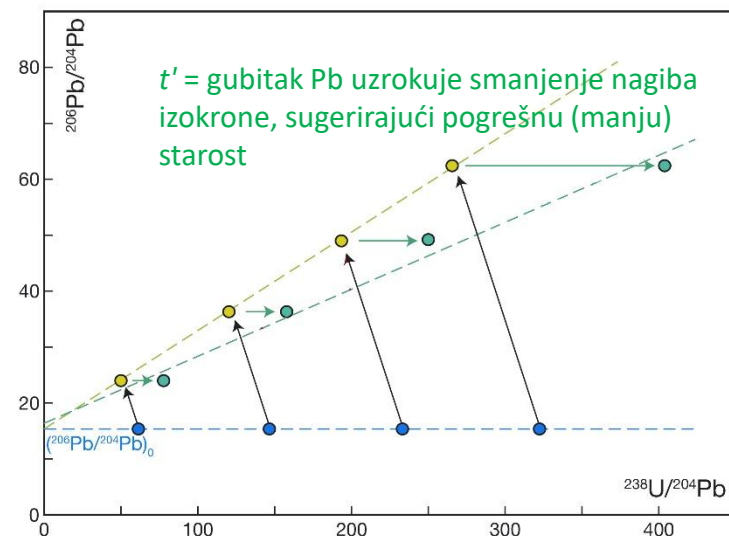
- usporedni prikaz različite brzine raspada roditeljskih izotopa:
 - zapamtiti: ^{235}U raspada se brže od ^{238}U



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

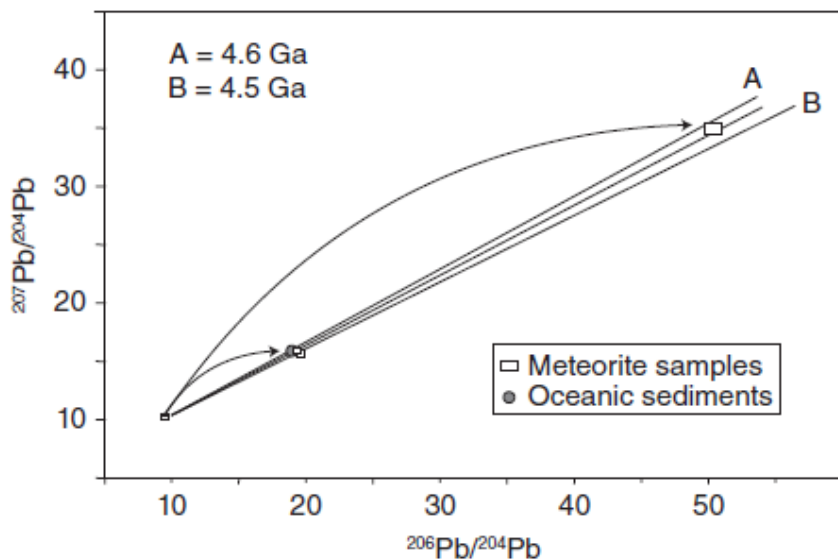


- ALI ako dođe do poremećaja Pb, više ne dobivamo geološki točan podatak



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

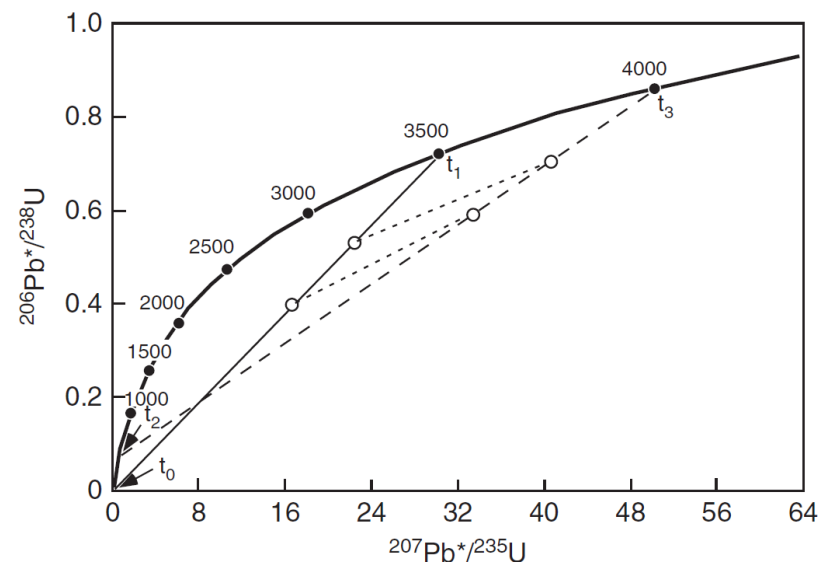
olovo-olovo (Pb-Pb)
/zajedničko olovo/



(a) Pb-Pb izokrona

(b) starost prema modelu

uranij-olovo dijagram konkordije
(U-Pb konkordija)



(a) konvencionalna - Wetherill (1956)

(b) inverzna - Tera-Wasserburg
(1972-1974)

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

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

1.a. Pb-Pb izokrona

- jednačba četvrte izokrone dobiva se dijeljenjem ranije spomenutih izraza:

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

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

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

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

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

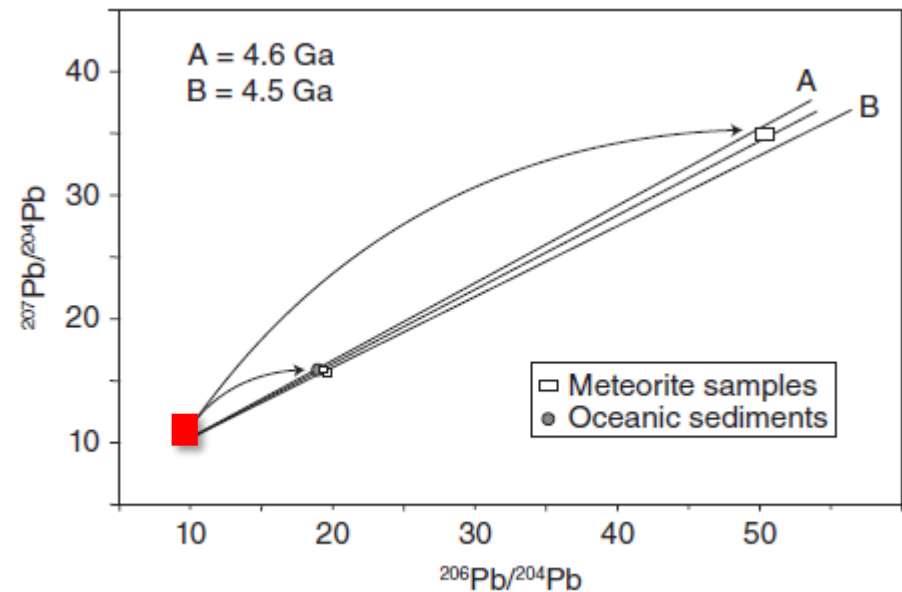
- ukoliko su $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ i $^{235}\text{U}/^{207}\text{Pb}$ starosti konkordantne, navedene jednačbe predstavljaju skup ravnih linija (izokrona) čiji su nagibi matematički definirani izrazom:

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

a prolaze točkom koja ima koordinate:

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

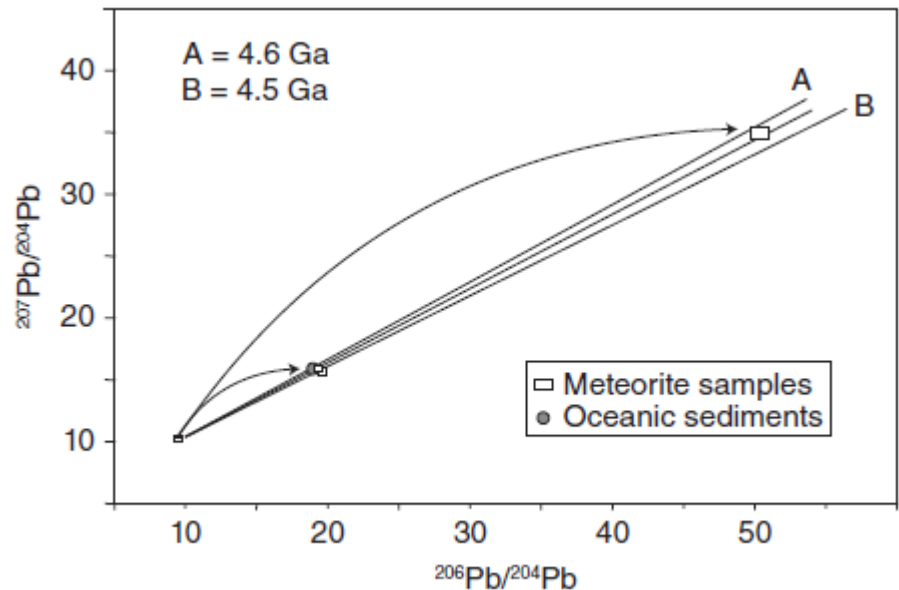
- bitna **razlika** u odnosu na klasične izokrone U-Pb: **krivulja porasta = lučnog oblika** zbog različitih konstanti raspada ^{235}U i ^{238}U (slajd 22!)
- polazne pretpostavke:
 - svi uzorci na jednoj izokroni imali su isti početni omjer Pb
 - nastali su u istom trenutku
 - ostali su zatvoreni za U i Pb skoro do danas



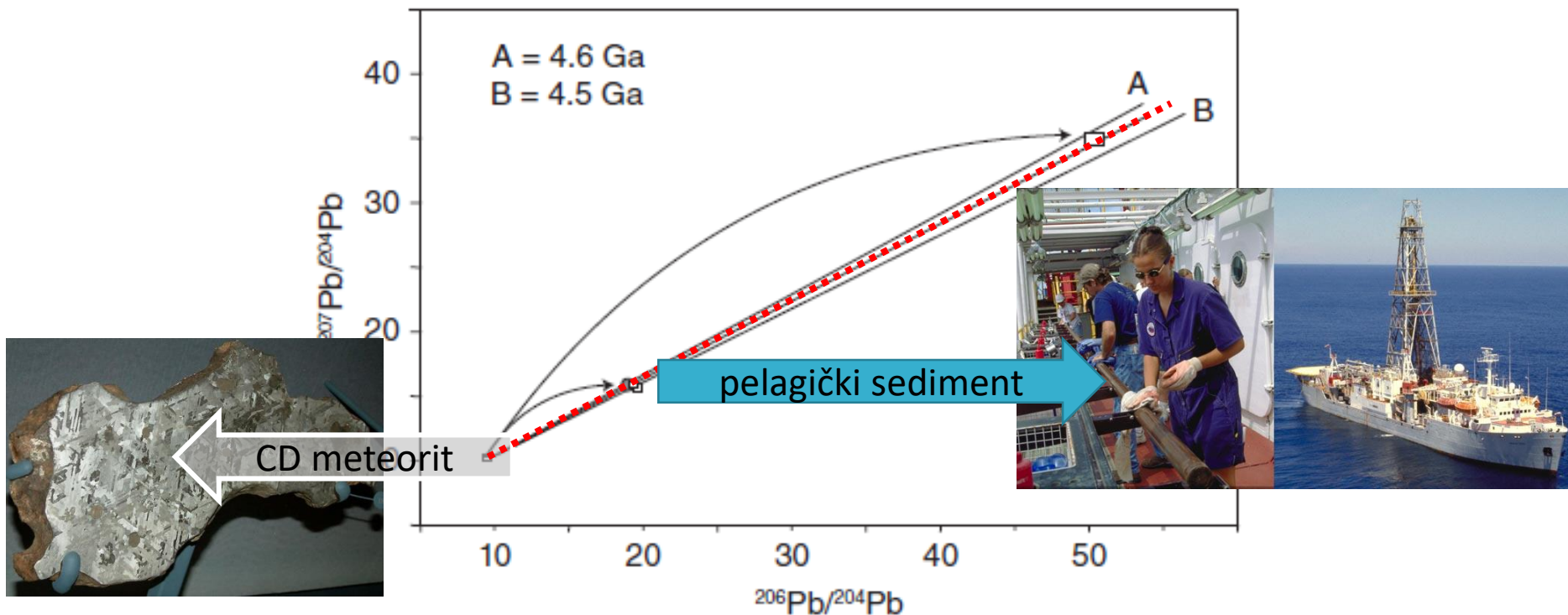
- prva upotreba ove metode - na meteoritima
 - Patterson (1956) izračunao **Pb-Pb starost Zemlje: 4.55 ± 0.07 mlrd god.**
 - uzorci: tri kamena i dva željezna meteorita
- uzorak s najmanje radiogenog olova: meteorit Canyon Diablo (CD) - troilit (FeS)
 - U/Pb omjer izmjeren u tom uzorku bio je toliko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



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

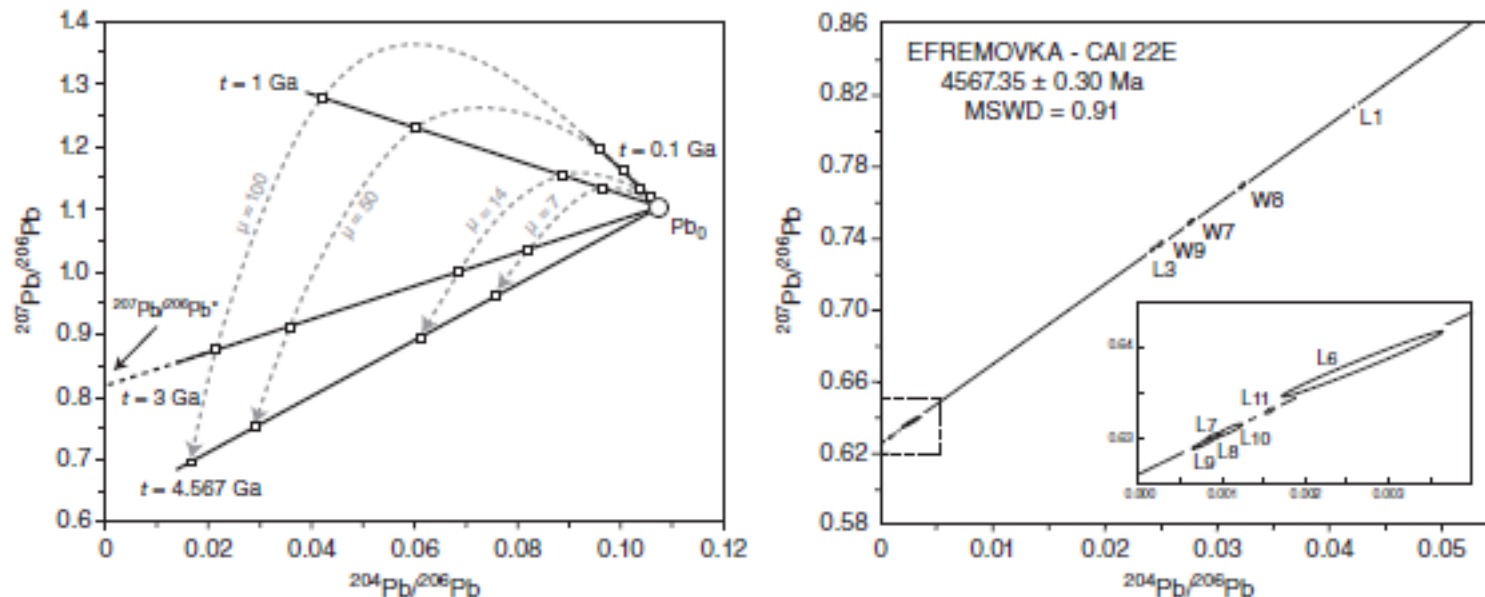


- pokazalo se da na istoj izokroni leže meteoriti i recentni pelagički sediment (= ukupna Zemlja)
 - pelagički sediment imao je U i Pb koncentracije koje su odgovarale radiogenoj produkciji olova od sastava koji je odgovarao CD meteoritu



zaključak: meteoritna izokrona = **geokrona**

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



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

1.b. izračun starosti prema modelu

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

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

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

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

- neka pojednostavljenja:

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

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

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

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

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

2. uranij-olovo dijagram konkordije

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

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

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

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

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

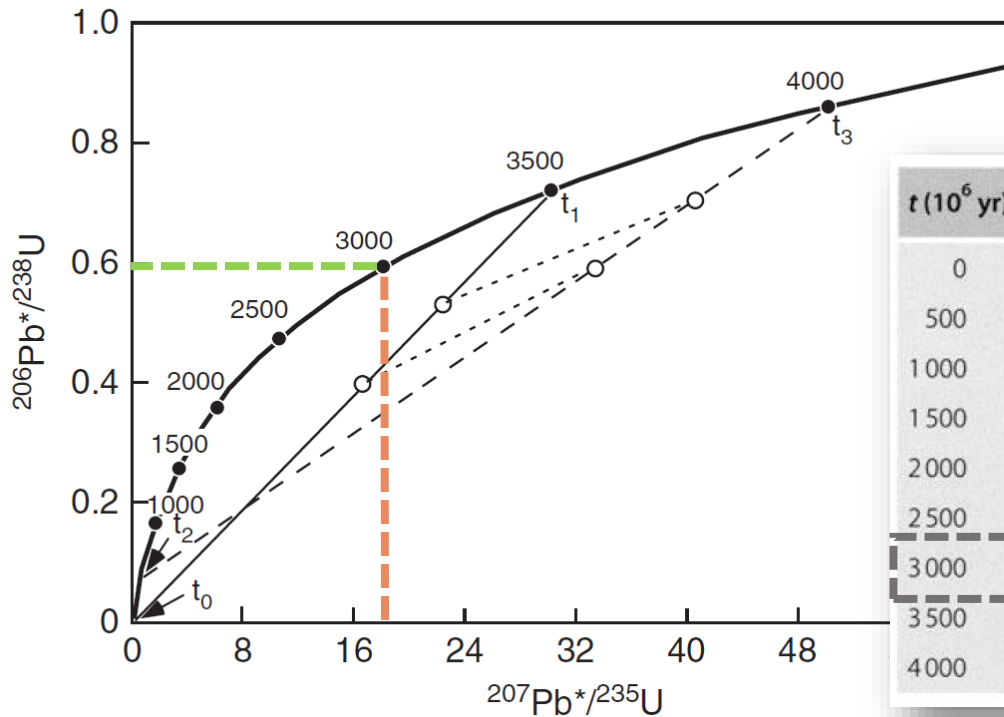
- pojednostavljenja kada nas zanima samo radiogeno olovo (vrijedi i u nekim mineralima (npr. cirkon i monacit) kod kojih je doprinos neradiogenog Pb zanemariv):

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

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

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

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



$$\lambda_{235} = 9.8485 \times 10^{-10} \text{ god}^{-1}$$

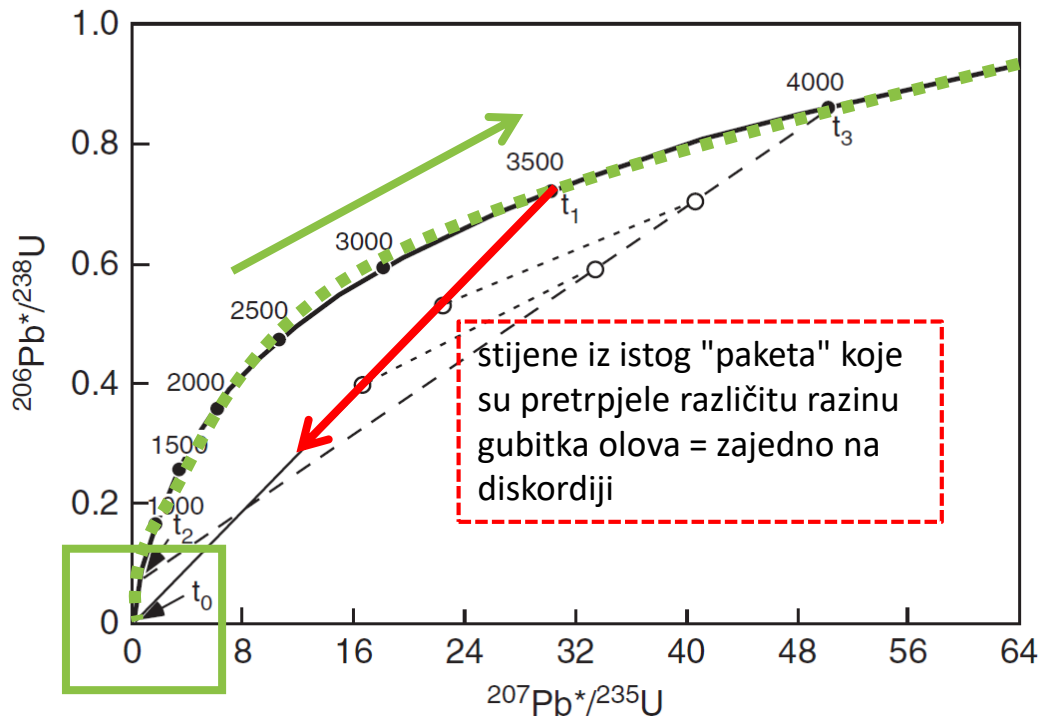
$$\lambda_{238} = 1.55125 \times 10^{-10} \text{ god}^{-1}$$

t (10^6 yr)	$^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$ (y)	$^{207}\text{Pb}^*/^{235}\text{U}$ (x)
0	0	0
500	0.080649	0.636279
1000	0.167803	1.677410
1500	0.261987	3.380991
2000	0.363766	6.168525
2500	0.473753	10.729710
3000	0.592611	18.193083
3500	0.721055	30.405247
4000	0.859857	50.387759

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

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

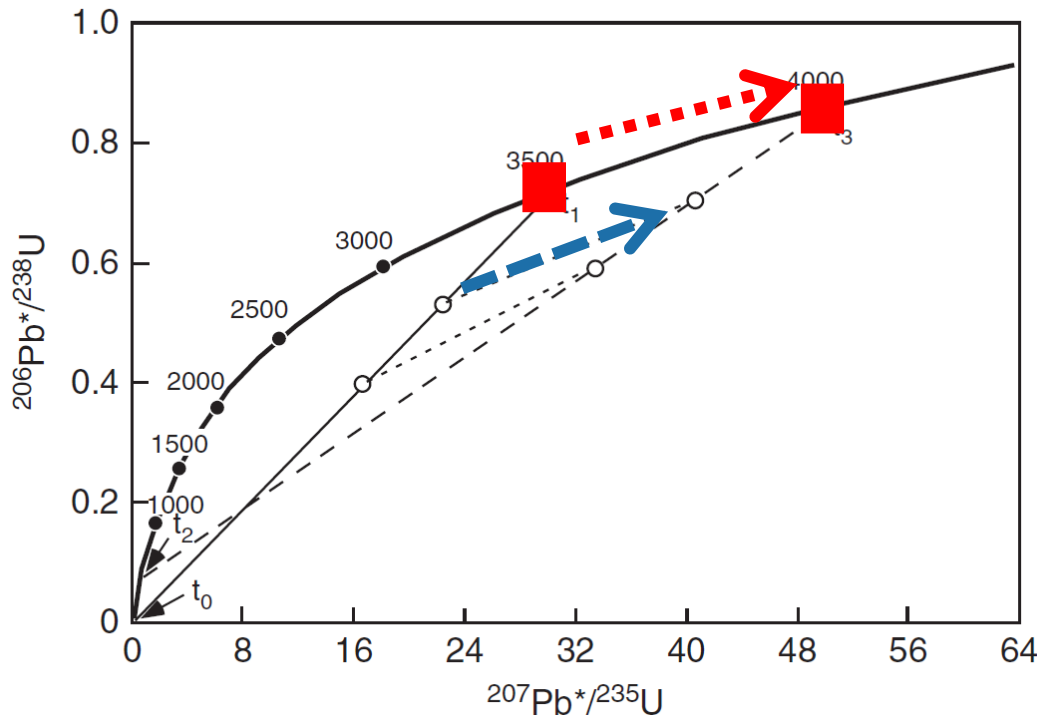
$$\frac{{}^{206}\text{Pb}^*}{{}^{238}\text{U}} = e^{\lambda_{238}t} - 1$$



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

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

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

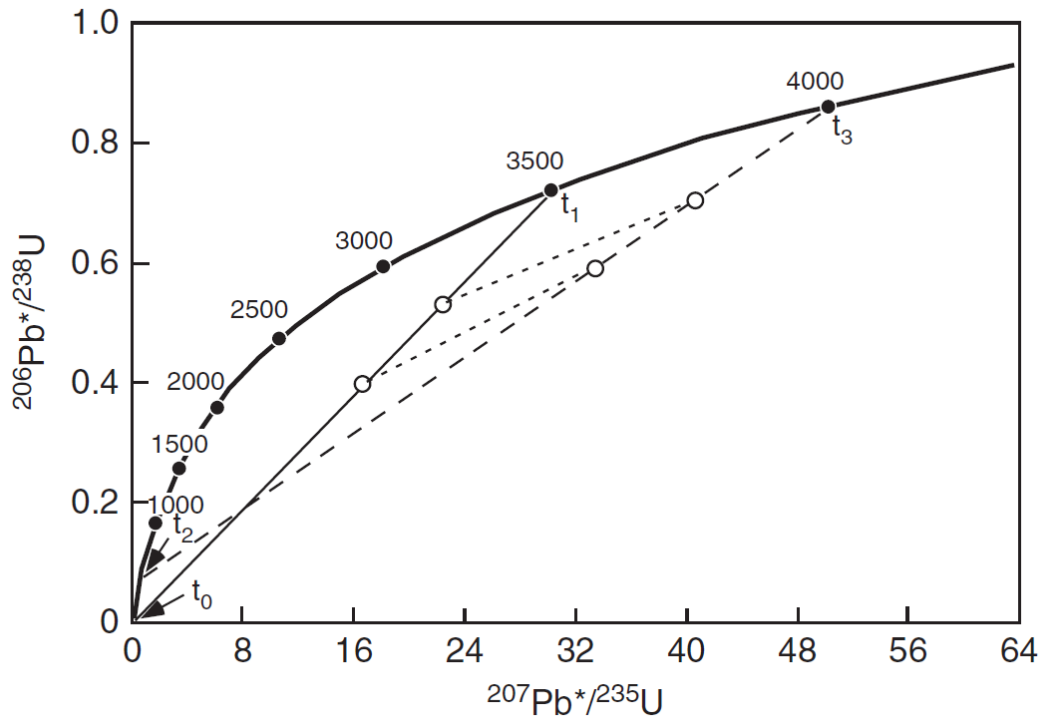


- iz točki presijecanja možemo odrediti:
- **originalnu starost** minerala /stijene = **gornje** sjecište
- vrijeme **dogadjaja** koji je doveo do gubitka olova = **donje** sjecište
- uvjet: potrebno izmjeriti podatke za skupinu stijena/minerala koji su pretrpjeli gubitak Pb

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

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

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



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

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

- 2. geološka prošlost uzorka mogla je uključivati više epizoda u kojima je dolazilo do resetiranja sustava
 - nerijetko cirkoni sadrže jezgre drugačijeg sastava/starosti
 - rješenje: datiranje *in situ* - ionskom mikroskopom

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

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

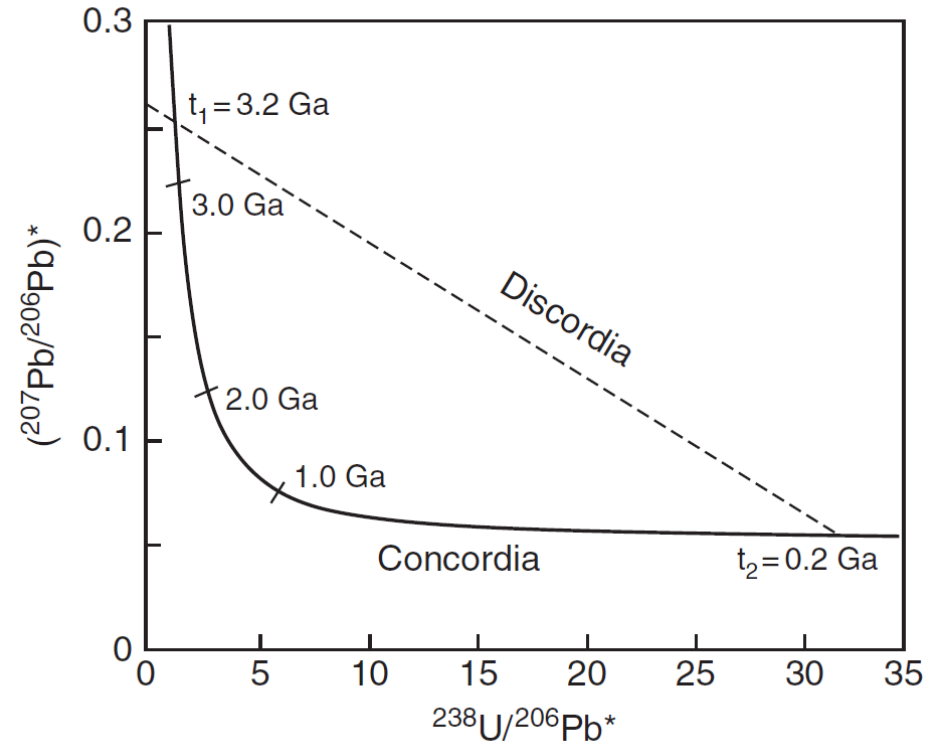
$$\text{os x: } \frac{^{238}\text{U}}{^{206}\text{Pb}^*} = \frac{1}{e^{\lambda_{238}t} - 1}$$

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

- grafički prikaz Tera-Wasserburg konkordije:

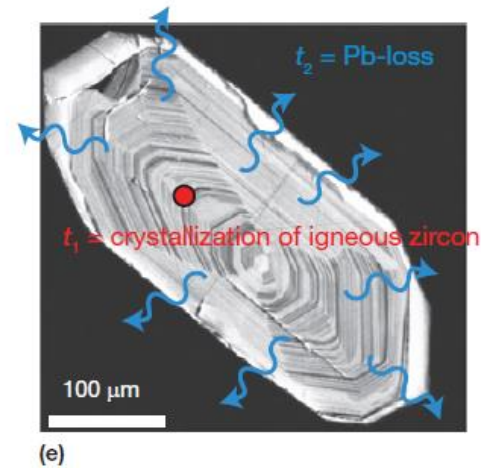
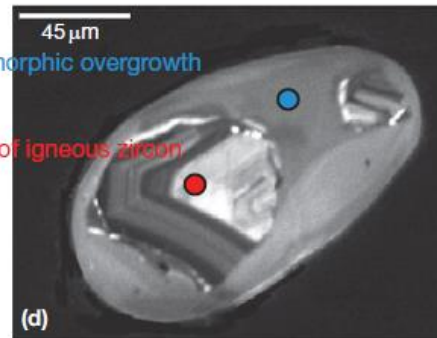
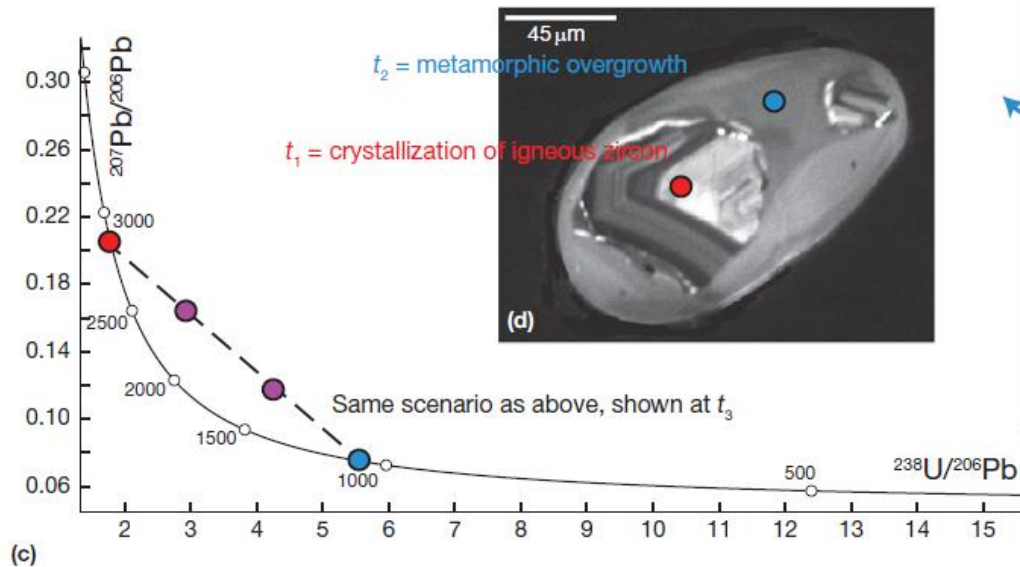
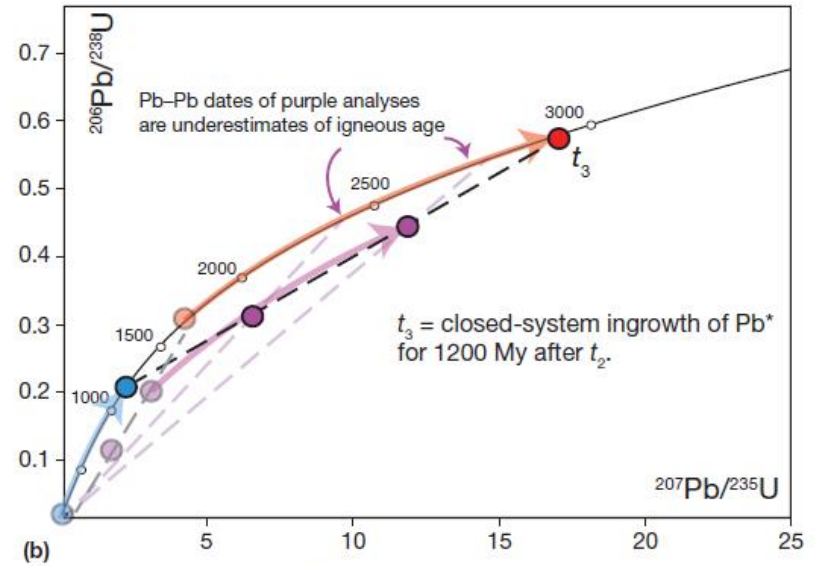
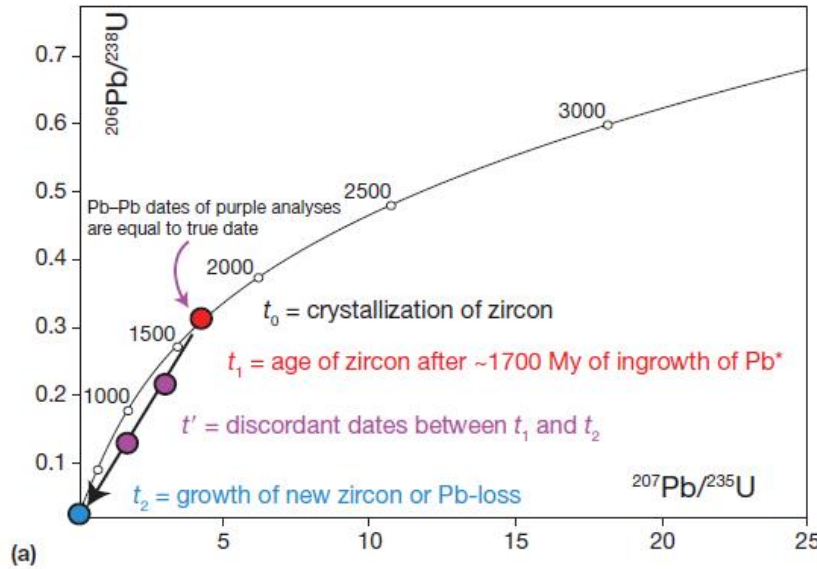
- dijagram se konstruira rješavanjem jednadžbi za određeno vrijeme t (isto kao kod Wetherillove konkordije)
- krivulja također predstavlja liniju na kojoj su sve U-Th-Pb starosti konkordantne (sukladne)
- temelji se na istim podacima za konstante raspada i istom $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ omjeru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

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



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

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

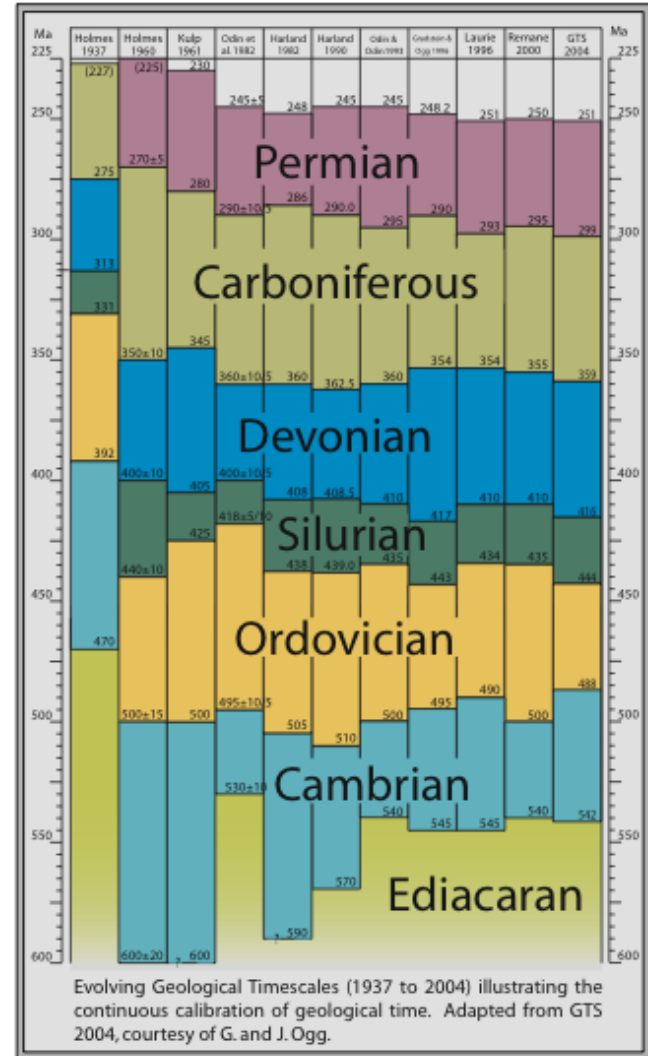
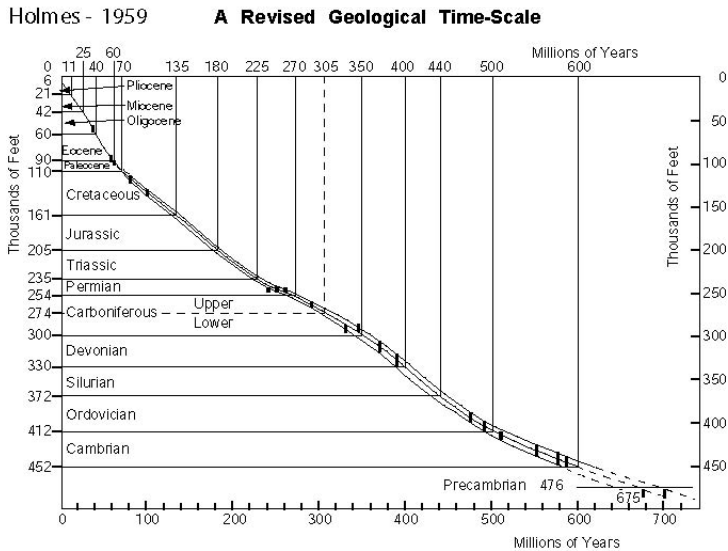
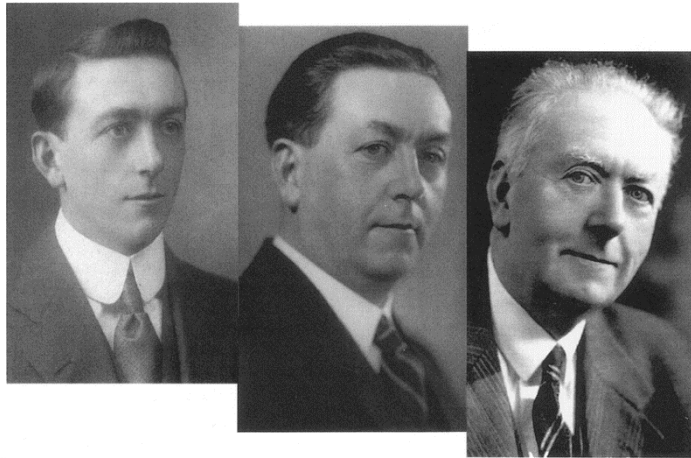


Primjene U-Th-Pb metoda datiranja

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

- 1. primjena: mjerenje geološkog vremena i Zemljine povijesti

- A. Holmes



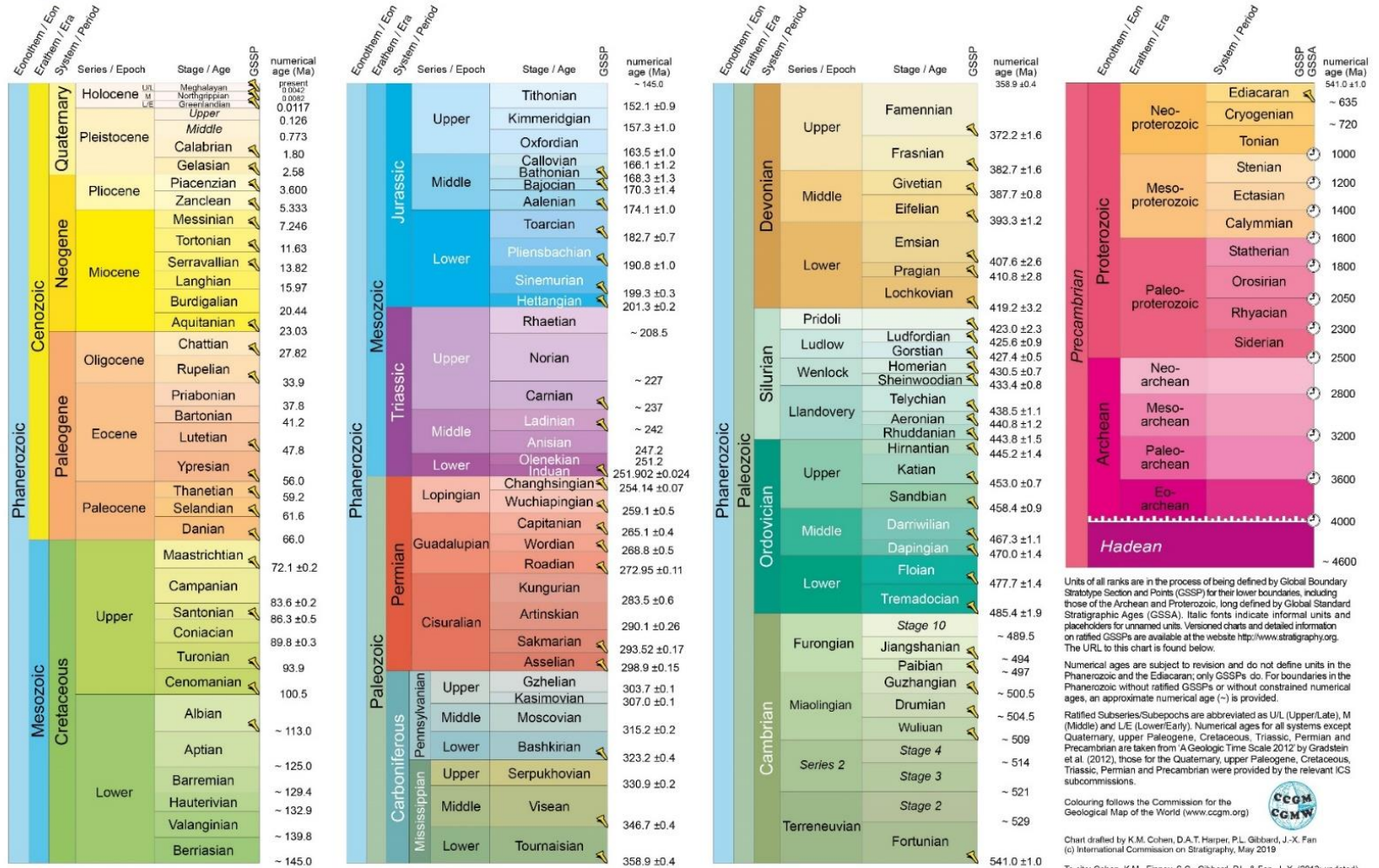


INTERNATIONAL CHRONOSTRATIGRAPHIC CHART

www.stratigraphy.org

International Commission on Stratigraphy

v 2019/05



Units of all ranks are in the process of being defined by Global Boundary Stratotype Section and Points (GSSP) for their lower boundaries, including those of the Archaean and Proterozoic, long defined by Global Standard Stratigraphic Ages (GSSA). Italic fonts indicate informal units and placeholders for unnamed units. Versioned charts and detailed information on ratified GSSPs are available at the website <http://www.stratigraphy.org>. The URL to this chart is found below.

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

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

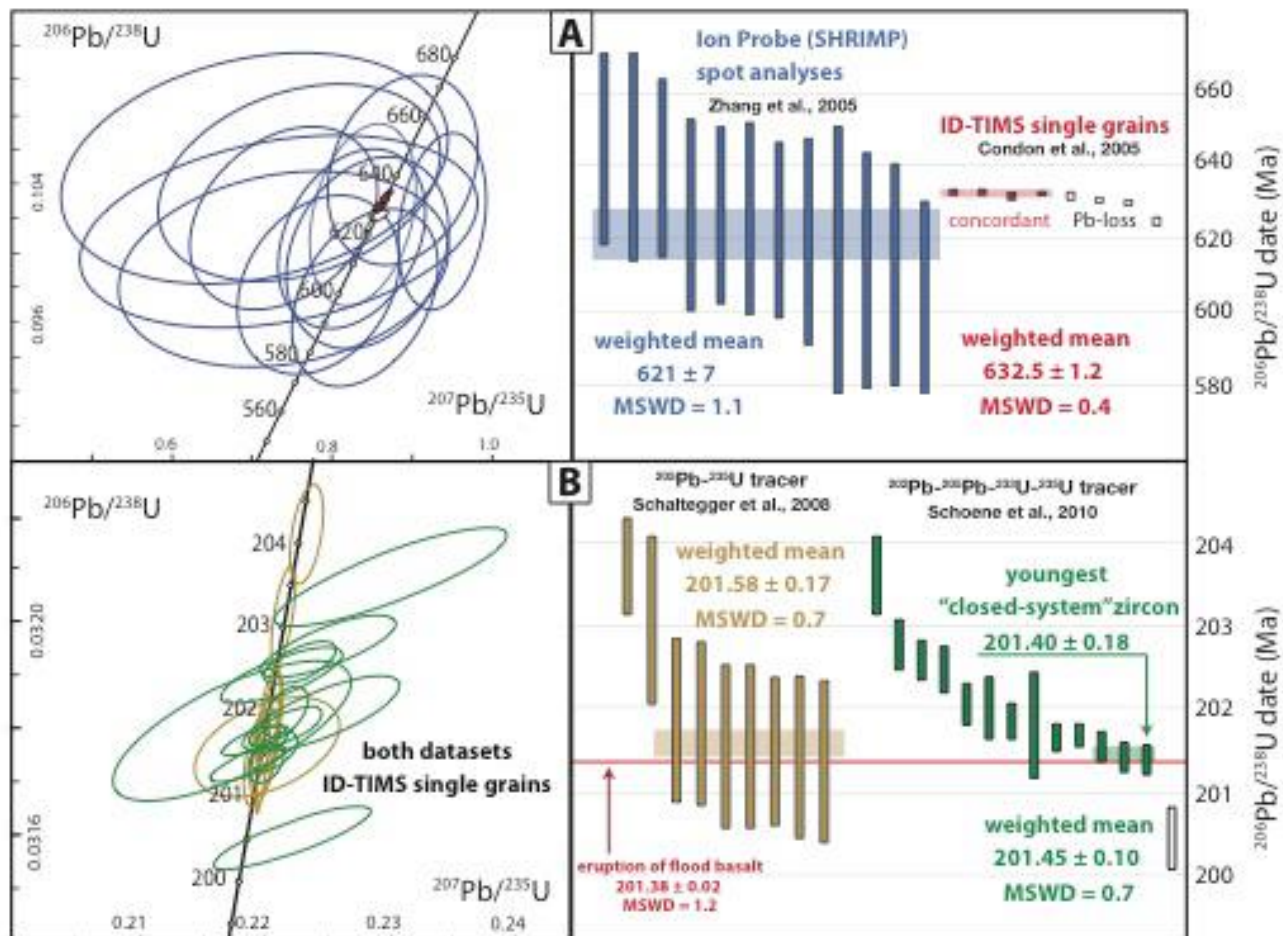
Colouring follows the Commission for the Geological Map of the World (www.cgmw.org)

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

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

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

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

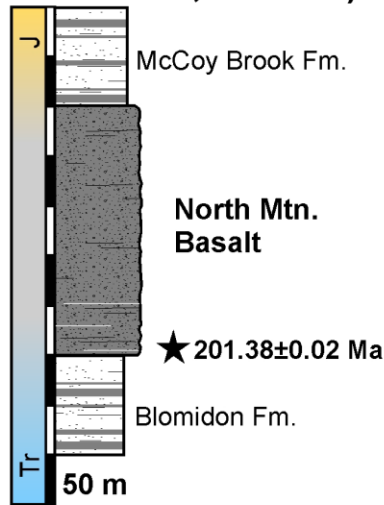


- Zašto nam je potrebna velika preciznost?

vulkanizam



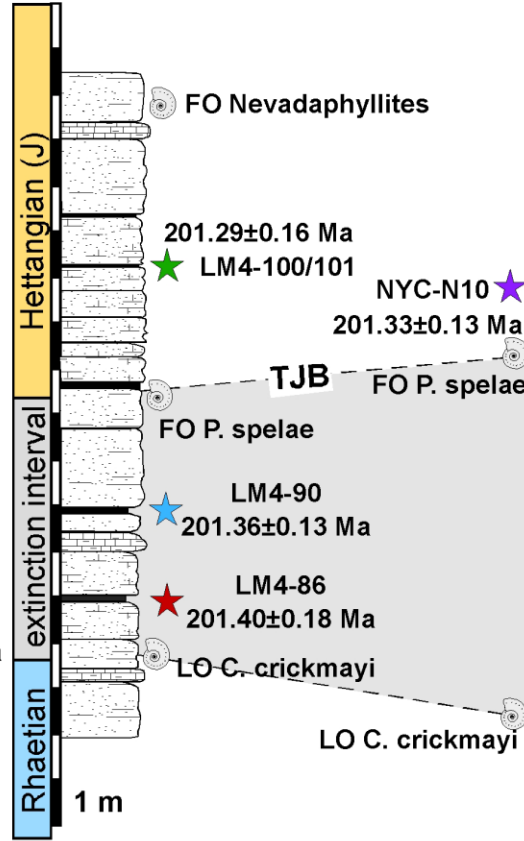
1. Fundy basin (Nova Scotia, Canada)



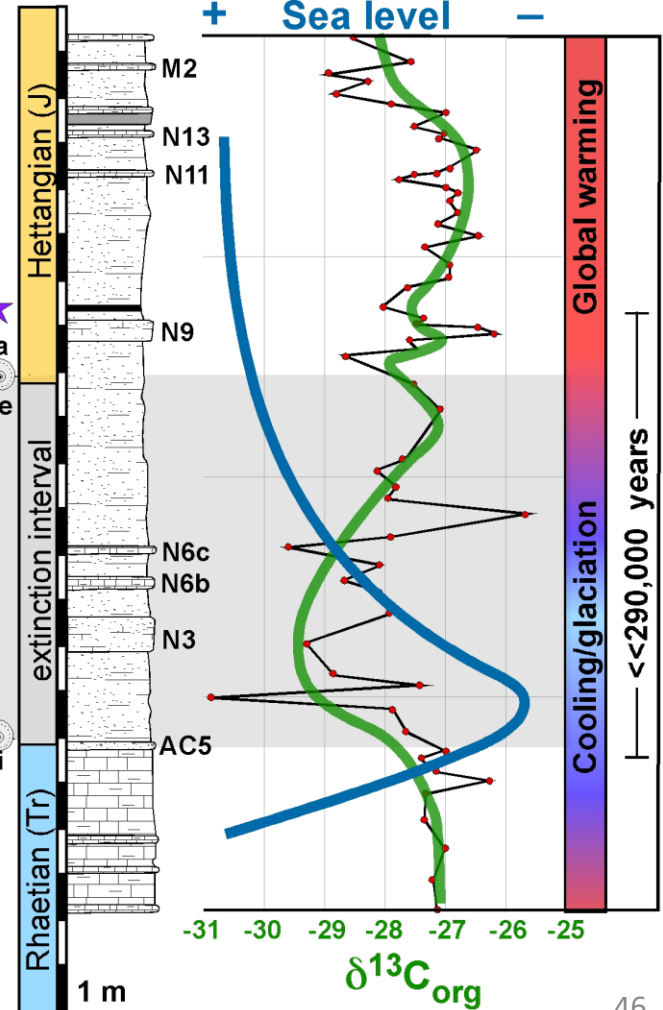
★ 201.38±0.02 Ma

izumiranja

2. Pucara basin (N. Peru)

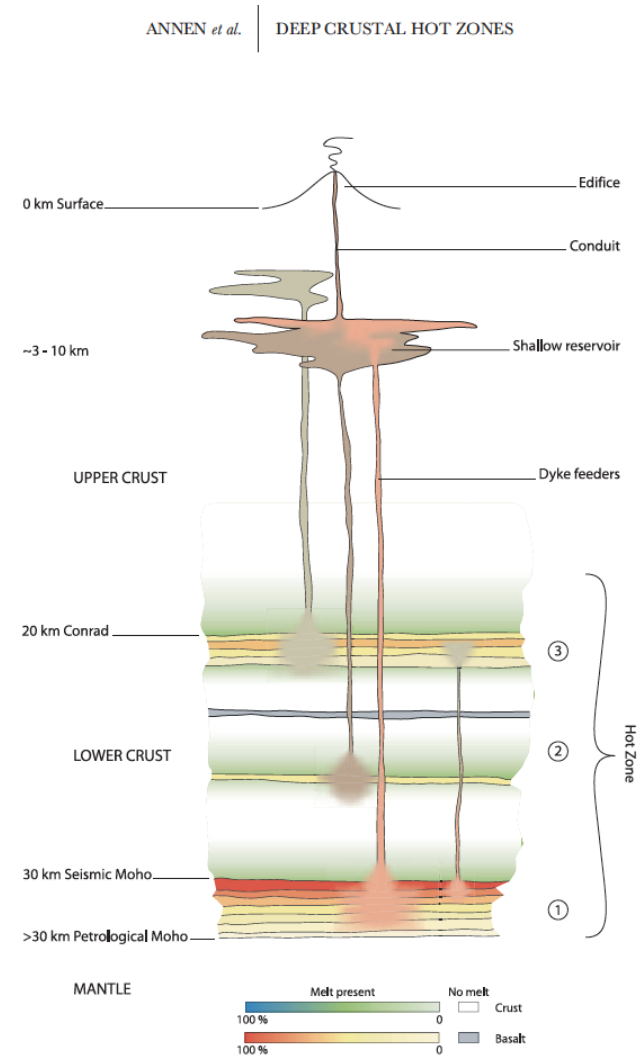
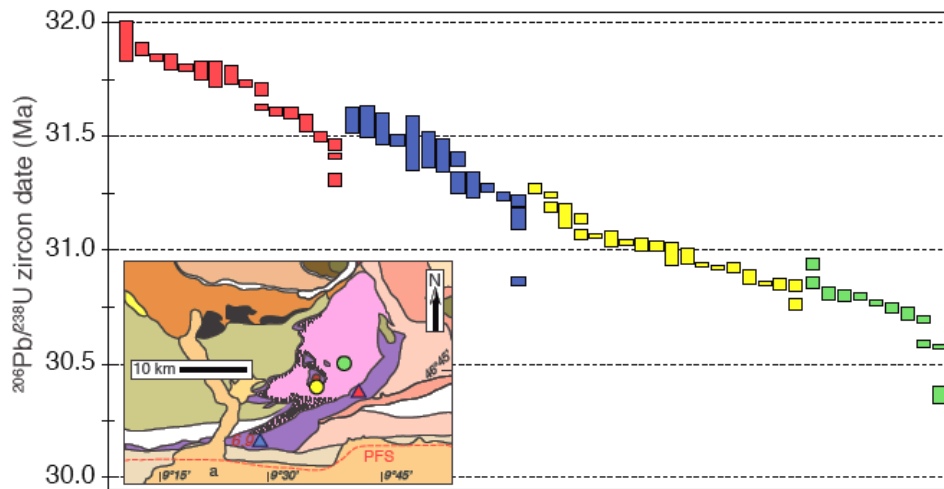


3. New York canyon (Nevada, USA)

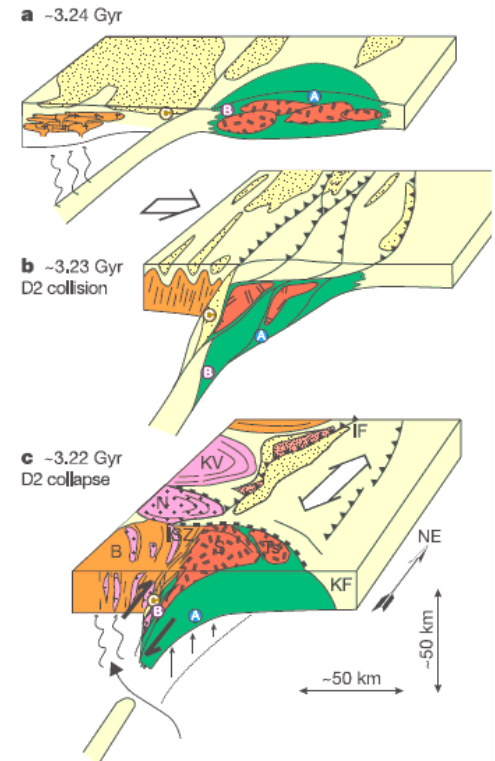
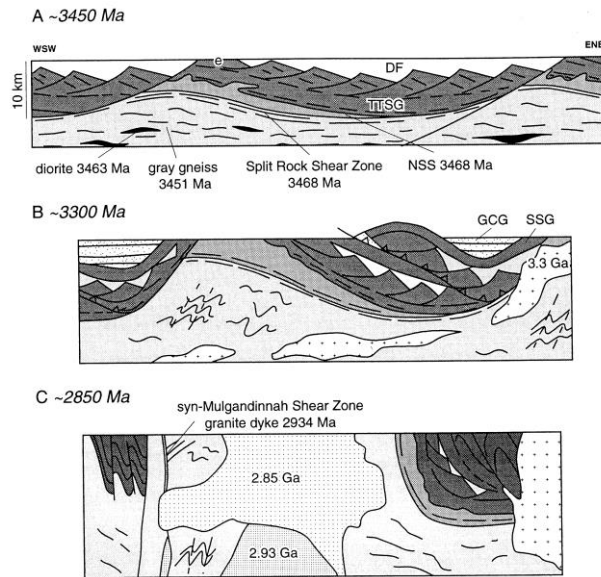
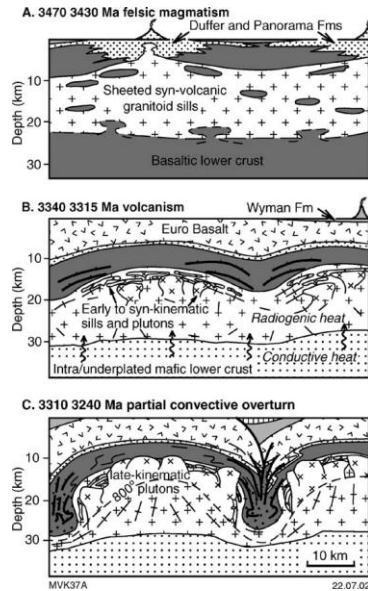


▪ 2. primjena: evolucija magmatskih sustava

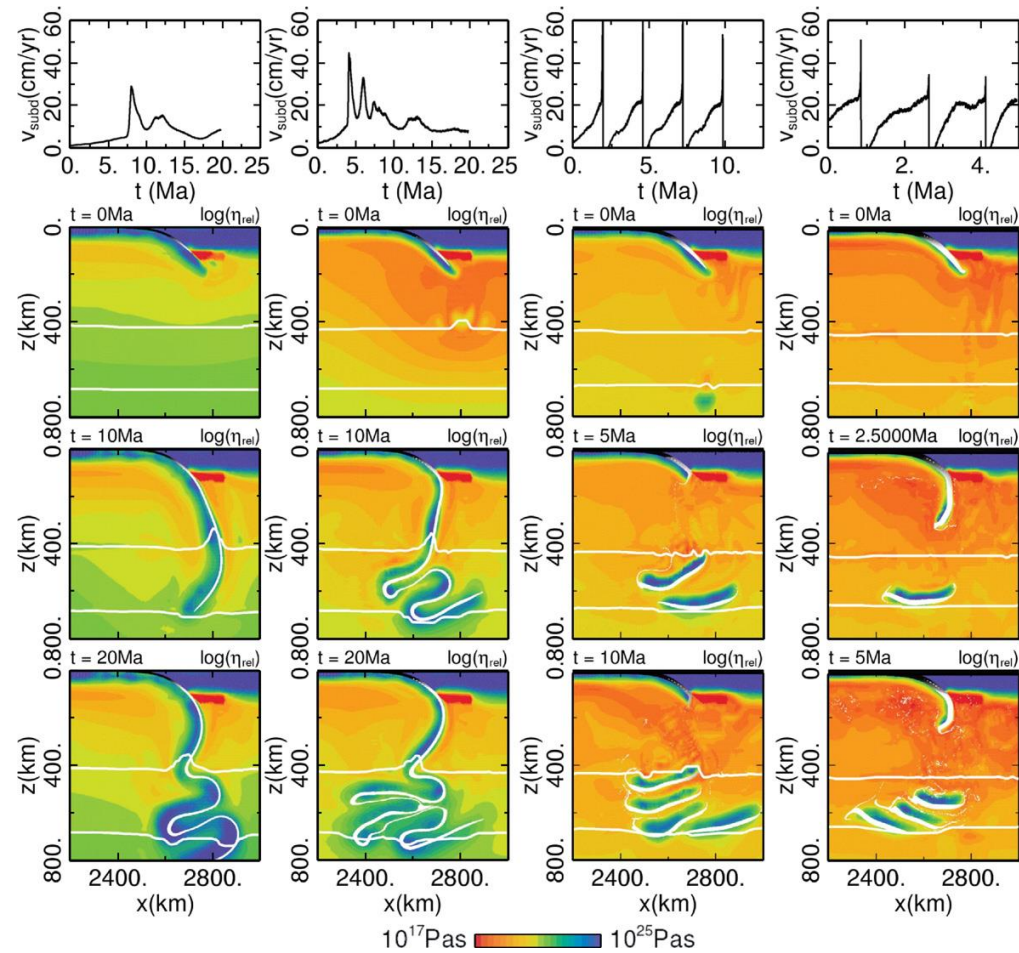
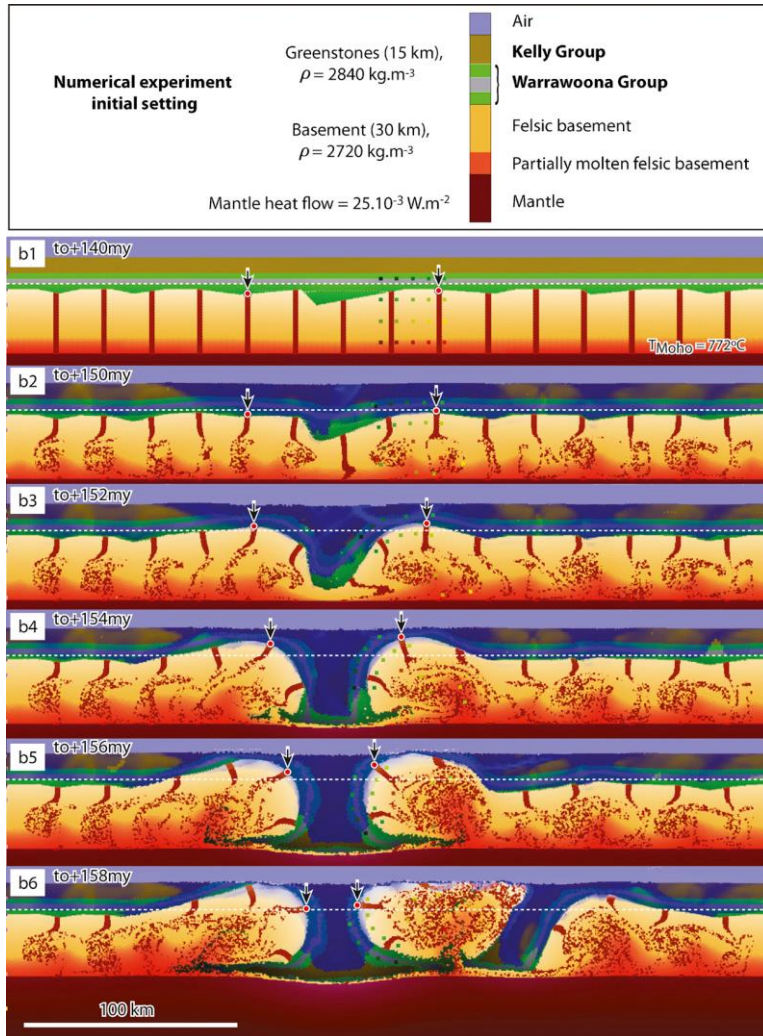
- Koje su brzine prijenosa mase i topline u kori?
- Koja su reološka svojstva kore tijekom orogeneze?
- Koji su vremenski okviri nastanka taljevine, njenog uskladištenja i transporta u litosferi?
- Kako nastaju batoliti?
- Zašto dolazi do pojave supervulkana?



- 3. primjena: kalibracija arhajske vremenske skale
- Terenska opažanja, strukturno-geološki odnosi i petrologija istih stijena rezultirali su stvaranjem vrlo različitih tektonskih modela za terene arhajske starosti



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



Literatura

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