

Kvantitativna i izotopna geokemija (11)

Kozmogeni radioizotopni sustavi

^{14}C metoda određivanja starosti

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

Kozmogeni radioizotopni sustavi

Opće karakteristike kozmogenih nuklida

- nastaju nuklearnim reakcijama kozmičkog zračenja sa terestričkim ili ekstraterestričkim materijalom
- primarno kozmičko zračenje prisutno u Svemiru - sastoji se od subatomske čestice (uglavnom protona i alfa-čestice), od kojih neke posjeduju energije koje su veće od tipičnih energija vezivanja u jezgrama
- dvije osnovne kategorije reakcija kozmičkog zračenja i atomskih jezgara kojima nastaju kozmogeni nuklidi:
 - reakcije uhvata elektrona male energije
 - visokoenergetske reakcije spalacije (*spallation*) koje cijepaju jezgru u manje čestice

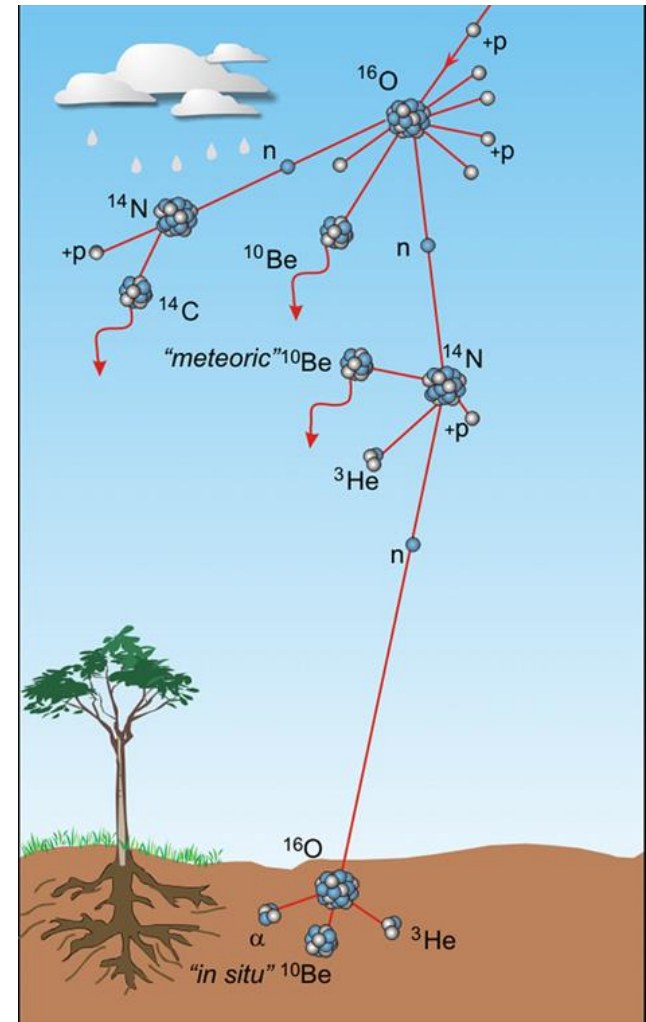
Nuclide	Major target elements	Half-life	Main applications
^7Be	N, O	53 days	Tracing atmospheric mixing Sediment transport and deposition
^{10}Be	N, O	1.5×10^6 years	Dating and tracing marine sediments Examination of soil formation Ice core studies
^{14}C	N	5730 years	Dating organic carbon, shells, etc. Determining rates of oceanic circulation
^{32}Si	Ar	130 years	Upper ocean biological processes and mixing
^{32}P	Ar	14.3 days	Tracing atmospheric mixing
^{33}P	Ar	25 days	Upper ocean biological processes Tracing atmospheric mixing
^{36}Cl	Ar, (Cl in aerosols)	3.0×10^5 years	Upper ocean biological processes Dating and tracing groundwaters

Pregled podataka za osnovne kozmogene nuklide u **atmosferi** i njihova primjena. Izvor: *Encyclopedia of Geochemistry* (1999).

Nuclide	Half-life	Major target elements	Advantages	Disadvantages
^3He	Stable	O, Mg, Si, Fe	High production rate Low analytical detection limits Production fairly independent of rock composition	Loss by diffusion Corrections for primordial and nucleogenic ^3He
^{10}Be	1.5×10^6 years	O, Mg, Si, Fe	Less influence of exposure before current episode	Potential contamination by atmospheric ^{10}Be
^{14}C	5730 years	O, Mg, Si, Fe		Only for exposure ages < 15 000 years Corrections for atmospheric, primordial and nucleogenic ^{14}C
^{21}Ne	Stable	Mg, Al, Si, Fe	Stable isotope with low diffusive loss rate	Potential non-cosmogenic production
^{26}Al	7.2×10^5 years	Si, Al, Fe	Minimal atmospheric production	Production rates highly dependent on rock composition
^{36}Cl	3.0×10^5 years	Fe, Ca, K, Cl*	Ease of chemical purification	

Osnovni kozmogeni nuklidi koji nastaju **in situ u površinskom sloju stijena**. Izvor: *Encyclopedia of Geochemistry* (1999).

- Zemlja - interakcija kozmičkog zračenja sa **atmosferom**
 - količina interakcija se smanjuje, u sastavu zračenja počinju dominirati neutroni u odnosu na protone i alfa čestice (koje reagiraju sa plinovima u atmosferi)
- Zemlja - interakcija sa **litosferom** tj. površinom Z.
 - nastaju malene ali mjerljive količine kozmogenih nuklida
- produkcija kozmogenih nuklida na Z. odvija se u **dva rezervoara: atmosferi i litosferi**
 - drugačija vremena poluraspada, drugačija kemijska svojstva → široka primjena u geološkim, geomorfološkim i biogeokemijskim istraživanjima
 - slijedi da se kozmogeni nuklidi mogu koristiti za praćenje različitih geoloških procesa unutar tih rezervoara



- **brzina nastanka** kozmogenih nuklida na Zemlji **varira** ovisno o **prostoru (geogr. širini) i vremenu**
- količina interakcija kozmičkog zračenja, a time i brzina nastanka kozmogenih nuklida, **smanjuje se** eksponencijalno s prodorom zračenja u dublje slojeve atmosfere
- dodatni utjecaj: **Zemljino magnetsko polje** - skreće nabijene čestice i prije njihova ulaska u gornje slojeve atmosfere
 - čestice manje energije - jače skrenute prema geomagnetskim polovima → niskoenergetski dio kozmičkog zračenja neće u značajnijoj količini doprijeti do niskih geografskih (geomagnetskih) širina
 - posljedica: brzina produkcije kozmogenih nuklida nešto je veća u višim geomagnetskim širinama
- potencijalni **izvori varijabilnosti** ovisni o vremenu: varijacija u Sunčevoj aktivnosti, primarnom intenzitetu galaktičkog kozmičkog zračenja i Zemljinom magnetskom polju
 - od navedenih izvora, čini se ga varijabilnost geomagnetskog polja Zemlje uzrokuje najznačajnije promjene u brzinama produkcije u vremenskom okviru od posljednjih 10^3 - 10^6 godina

1. *In situ* produkcija kozmogenih nuklida

- na Zemljinoj površini dolazi do nastanka kozmogenih nuklida **unutar kristalnih rešetki minerala** koji su izloženi kozmičkom zračenju
- **primjene** tako nastalih kozmogenih nuklida ovisi prvenstveno o **vremenu poluraspada nuklida**, a ne o njihovom geokemijskom ponašanju (ovo drugo bitno je kod kozmogenih nuklida nastalih u atmosferi)
- **brzina nastanka** većine kozmogenih nuklida eksponencijalno se **smanjuje** s povećanjem **dubine** "unutar" stijene
- ukoliko je nuklid **nemobilan** nakon nastanka = jednadžba koja pokazuje vezu koncentracije nuklida u površinskoj stijeni (N (izraženo po gramu)) i povijesti (pri)površinske izloženosti stijene:

$$N(t) = \frac{P}{(\varepsilon L^{-1} + \lambda)} [1 - e^{-t(\varepsilon L^{-1} + \lambda)}]$$

N (po gramu) - koncentracija nuklida u površinskoj stijeni

P (g/god) - brzina produkcije za geogr. dužinu i geomagnetsku širinu

ε (g/cm²/god.) - brzina denudacije

L - efektivna dužina atenuacije (prigušenja) neutrona kozmičkog zračenja u stijenama (150-170 g/cm²)

λ - (god⁻¹) - konstanta radioaktivnog raspada

- **primjena *in situ* proizvedenih nuklida:**
- vrijeme **izloženosti** površine
 - ^{10}Be - metoda koja se koristila za određivanje starosti/vremena izloženosti stijena koje su na površinu dovedene djelovanjem glacijalnih procesa, vulkanske aktivnosti ili meteoritskih udara
- starost površina **taloženja**
 - velika rasprostranjenost fluvijalnih naslaga + mogućnost utvrđivanja apsolutne kronologije njihova taloženja = uvid u informacije o klimi, eroziji i transportu sedimenta, kao i o tektonskim procesima
 - glavni problem: povezivanje duljine izlaganja materijala sa pojedinim klastima u nanosu - radi se izračun prosječnih "poduzoraka" kojim se pokušava umanjiti ta heterogenost
- **erozija i denudacija**
 - odnos materijala erozijom može umanjiti primjenjivost *in situ* kozmogenih nuklida u "čiste" geokronološke svrhe
 - generalno: za područja izvan Antarktike je primjena kozmogenih izotopa (*in situ*) za geokronologiju je moguća samo za naslage mlađe od nekoliko stotina tisuća godina
- **zaližeganje (*burial*)**
 - na temelju distribucije s dubinom i omjera k.n. s različitim vremenima poluraspada moguće procijeniti da li je dolazilo do epizodnog izlaganja i zaližeganja materijala

2. Produkcija kozmogenih nuklida u atmosferi

- brojni nuklidi nastaju u atmosferi u mjerljivim količinama
- **trajanje** njihova poluraspada i **kemijska reaktivnost** diktiraju njihovu primjenjivost
- mogu se izdvojiti **dvije skupine**: kratkoživući i dugoživući nuklidi

2.a. kratkoživući kozmogeni radionuklidi

- ^7Be , ^{22}Na , ^{32}P , ^{33}P - primjena u istraživanjima cirkulacije atmosfere
- **omjeri** izotopa **različitih** vremena poluraspada mogu se koristiti za određivanje vremenskog okvira **troposfersko-stratosferskog miješanja**
- **oceanografija** - posebno interesantni nuklidi **fosfora**, koji je glavni nutrijent u površinskom sloju oceana; ^{32}P i ^{33}P imaju takvo vrijeme poluraspada da se mogu koristiti u proučavanju **biološke produktivnosti** u oceanima
- nuklidi **berilija** - u vodenim sustavima adsorbiraju se na površine čestica → ^7Be se koristi u istraživanjima **transporta i akumulacije** sedimenta u vremenskom okviru od nekoliko mjeseci, posebno u estuarijima i obalnim područjima

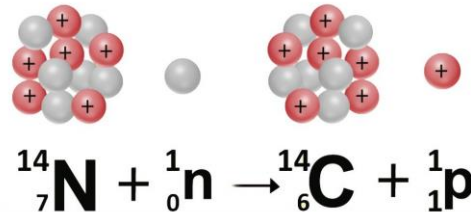
2.b. dugoživući kozmogeni radionuklidi

- **ugljik** - element jedinstvenih biogemokemijskih svojstava → izotop ^{14}C značajan je u geokronologiji
- gotovo sav atmosferski ^{14}C nalazi se u plinovitom obliku kao $^{14}\text{CO}_2$
 - zbog toga **ima dovoljno dugo vrijeme zadržavanja** u atmosferi da se **ujednači omjer ^{14}C i stabilnog izotopa ^{12}C kroz atmosferu**
- živi organizmi i anorganski karbonati ugrađuju ugljik s izotopnim omjerima koji odražavaju omjer u atmosferi → kada dođe do **prestanka interakcije s atmosferom**, omjer $^{14}\text{C}:^{12}\text{C}$ **smanjuje se kao posljedica radioaktivnog raspada ^{14}C**
- poznavanje **početnog omjera** ugljikovih izotopa i **vremena poluraspada ^{14}C** , kao i **mjerenje omjera $^{14}\text{C}:^{12}\text{C}$** , omogućava određivanja starosti uzoraka i **do 60 000 godina u prošlost**
- visoka preciznost starosti anorganskog ugljika otopljenog u morskoj vodi omogućava donošenje zaključaka o brzinama i obrascima **globalne oceanske cirkulacije** → određuje se vrijeme koje je proteklo od trenutka kada je vodena masa bila u kontaktu sa atmosferom

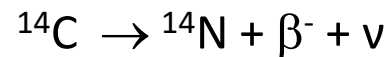
- brzine produkcije kozmogenih nuklida imaju ključnu ulogu u postavljanju inicijalnih vrijednosti izotopnih omjera koji se koriste pri izračunu starosti
 - zato se jako detaljno istražuju varijacije u produkciji kozmogenih nuklida
 - npr. utvrđivanje omjera $^{14}\text{C}:^{12}\text{C}$ u godovima stabala omogućilo je rekonstrukciju varijacije proizvodnje tih nuklida unazad nekoliko desetaka tisuća godina (+ koralji (datirani U-Th-Pb tehnikama))
 - svi rezultati: ukazuju da je **omjer $^{14}\text{C}:^{12}\text{C}$** u atmosferi bio **$\sim 1.4\times$ veći** od današnjih vrijednosti u odnosu na vrijeme između 20 000 i 30 000 godina
- većina kozmogenih nuklida - karakterizirana **kratkim vremenom zadržavanja u atmosferi** (nekoliko mjeseci), tako da oni mogu dati informacije o varijaciji produkcije kozmogenih nuklida u vremenu od nekoliko godina do desetljeća
- korišteni izotop: ^{36}Cl - praćenje relativnog doprinosa atmosferskog, kontinentalnog ili morskog materijala slanim jezerima i podzemnim vodama
- ^{10}Be - visoke konc. u **marinskim** sedimentima = prisutnost tog izotopa u mineralima magmatskih stijena vulkanskih lukova može pokazivati da je dolazilo do subdukcije mladih sedimenata

¹⁴C metoda datiranja

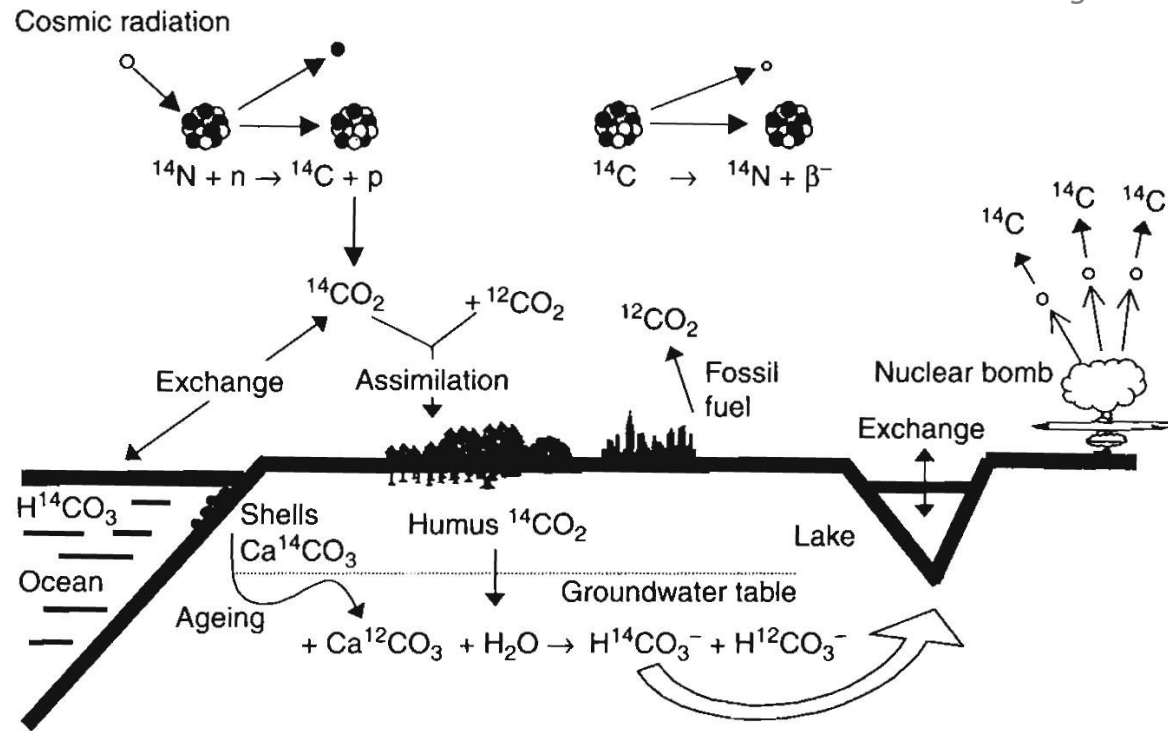
- sinonimi: **radiougljično** ili **radiokarbonsko** datiranje
- kozmogeni radionuklid koji nastaje prvenstveno uslijed interakcije neutrona iz kozmičkog zračenja s jezgama atmosferskog dušika ¹⁴N:



- ¹⁴C raspada se **β-raspdom**, pri čemu se emitira elektron, a dio energije odnosi antineutrino:



- vrijeme poluraspada: **5730 godina** ("stara" vrijednost prema Libbyu: 5568 god.)
- zbog istovremenog nastanka i dezintegracije, u atmosferi je uspostavljena **dinamička ravnoteža ¹⁴C**
 - isto i u više-manje u otvorenim sustavima koji su u doticaju s atmosferom (primjerice u živim organizmima)
 - **zatvoreni sustavi** (poput nežive organske tvari) u kojima je prestalo nadopunjavanje svježim radionuklidima = **sadržaj radionuklida opada zbog njegove kontinuirane dezintegracije**



- **radioaktivni ugljik** u atmosferi se oksidira u $^{14}\text{CO}_2$, koji biljke **asimiliraju** tijekom fotosinteze → životinje **konzumiraju** biljke → **radioaktivni ugljik završi u svojoj živoj organskoj tvari** u biosferi
- **dezintegracija** organske tvari u tlu → ^{14}C dolazi u **porne prostore tla**, otapa se u vodi koja kroz njega cirkulira, te dopire u **podzemnu vodu** i druge dijelove **hidrosfere**
 - na taj način dopire i u **ljušturu** kopnenih, slatkovodnih i marinskih mekušaca i drugih organizama koji izgrađuju karbonatne skelete
- ^{14}C postaje i sastavni dio **karbonatnih** sedimenata koji **precipitiraju** iz vode
- kao posljedica kruženja ugljika u prirodi, ^{14}C , zajedno s ostalim stabilnim izotopima ugljika, postaje **sastavni dio atmosfere, biosfere, hidrosfere i litosfere**

- osnova datiranja:
 - sav organski materijal u biosferi - "obilježen" radioaktivnim izotopom ^{14}C
 - koncentracija ^{14}C u živom organizmu = stalna jer je stalnom izmjenom tvari uspostavljena ravnoteža između gubitka uslijed radioaktivnog raspada i unosa novih ^{14}C atoma

$$A = A_0 e^{-\lambda t}$$

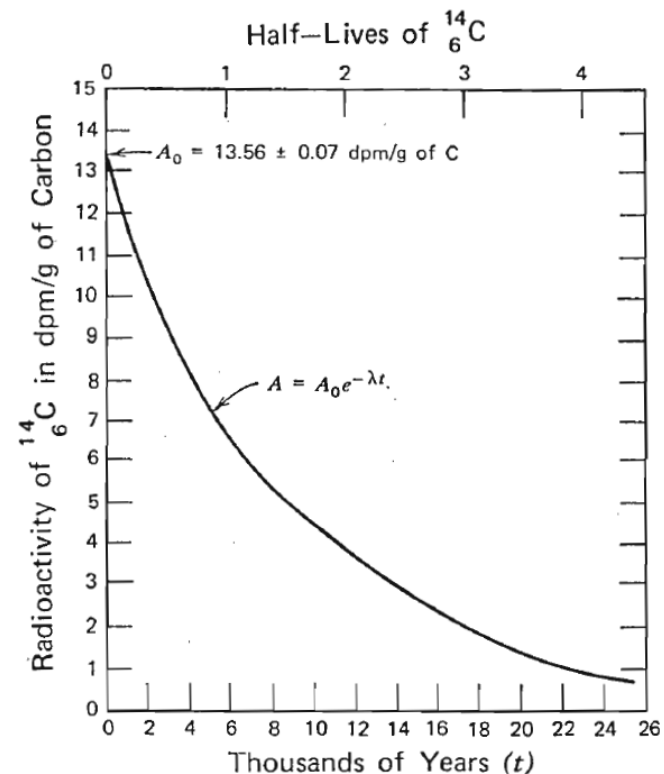
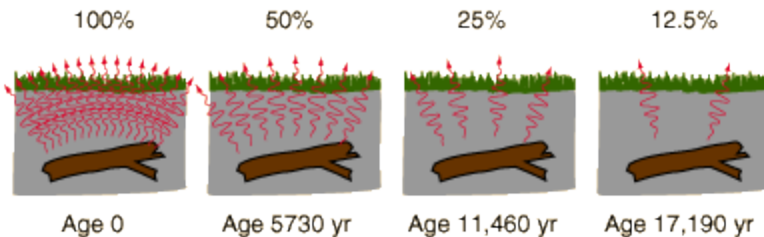
A_0 - koncentracija aktivnosti ^{14}C u organizmu u trenutku smrti (jedinica: dezintegracija u minuti po gramu C; dpm/g)

A - u trenutku kada mjerimo aktivnost, tj. nakon vremena t koje je proteklo od trenutka kada je uzorak bio odstranjen iz dinamičkog rezervoara ugljika

λ - konstanta radioaktivnc

$$\lambda = \ln 2 / T_{1/2}$$

- nakon smrti organizma (= nakon prestanka izmjene tvari), prestaje nadoknađivanje ^{14}C → njegova koncentracija aktivnosti smanjuje se prema zakonu radioaktivnog raspada
- mjerenjem preostale aktivnosti ^{14}C u nekom materijalu organskog porijekla može se odrediti koliko je vremena proteklo od trenutka kad je nastupila smrt, tj. kad je prestala izmjena tvari



- faktori koji utječu na točnost rezultata datiranja: proces izotopne **frakcionacije i varijacije koncentracije aktivnosti ^{14}C u atmosferi u prošlosti**

(a) izotopna frakcionacija

- do izotopne frakcionacije dolazi zbog **različite brzine kemijskih reakcija i fizikalnih procesa za različite izotope istog elementa** → posljedica: koncentracija aktivnosti ^{14}C u atmosferi nije sasvim jednaka kao u biljkama (biosferi), niti je jednaka u svim biološkim materijalima
 - uz pomoć poznavanja koncentracije stabilnog izotopa ugljika ^{13}C u materijalima koji se datiraju može se provesti normalizacija ^{14}C starosti = "**delta ^{13}C korekcija**" i obavezno se provodi prilikom izračunavanja starosti iz mjerenih podataka

(b) varijacije koncentracije aktivnosti ^{14}C u atmosferi u prošlosti

- u atmosferi i biosferi uspostavila se tijekom godina ravnotežna koncentracija aktivnosti izotopa ^{14}C = brzina raspadanja izotopa jednaka je brzini stvaranja
- mjerenja pokazuju da tok kozmičkog zračenja nije bio jednolik u prošlosti (zanima nas samo posljednjih 60 000 godina povijesti Zemlje) → brzina stvaranja ^{14}C u atmosferi nije bila uvijek jednaka = ravnotežna koncentracija ^{14}C u trenutku smrti živih bića nije bila uvijek jednaka
- rješenje: **nezavisnom metodom** potrebno odrediti promjene ravnotežne koncentracije ^{14}C u cijelom razdoblju koje pokriva ova metoda

- materijali za datiranje:

- različiti **organski** materijali: drvo, drveni ugljen, treset, bilje, žito, tkanine, kosti - stari **do 60 000 godina!**
- treba naglasiti da se **metodom ^{14}C određuje starost materijala**, a ne predmeta koji je od tog materijala izrađen
- moguće odrediti starost i nekim karbonatima (šige, sedre, karbonatni sedimenti) u kojima je barem dio ugljika porijeklom iz atmosfere



- tehnike datiranja:

- niska aktivnost ^{14}C u uzorcima kojima se određuje starost + niske energije elektrona koji nastaje radioaktivnim raspadom ^{14}C = potrebne su posebne tehnike obrade i pripreme uzoraka u oblik pogodan za mjerenje + posebne osjetljive tehnike mjerenja
- dva načina mjerenja vrijednosti preostalog ^{14}C u uzorcima:
 - mjerenje aktivnost β raspada (danas se koriste scintilacijski brojači)
 - određivanje broja pojedinih atoma ^{14}C posebnom vrstom visokoosjetljive akceleratorne masene spektrometrije (AMS)

- tehnike datiranja izravno utječu na **način računanja starosti**
- dva načina mjerenja vrijednosti preostalog ^{14}C u uzorcima = **dva načina izračuna:**
- 1 - mjerenje **aktivnost β raspada** (danas se koriste scintilacijski brojači)
 - izračun se provodi korištenjem izraza za aktivitet

$$A = A_0 e^{-\lambda t}$$

- 2 - određivanje **broja pojedinih atoma** ^{14}C posebnom vrstom visokoosjetljive akceleratorске masene spektrometrije (AMS)
 - izračun se provodi korištenjem odnosa broja atoma

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

- ponavljamo vrijednost vremena poluraspada: 5730 godina
 - slijedi: $\lambda = \ln 2 / T_{1/2} = 1,20968 \times 10^{-4} \text{ god}^{-1}$