

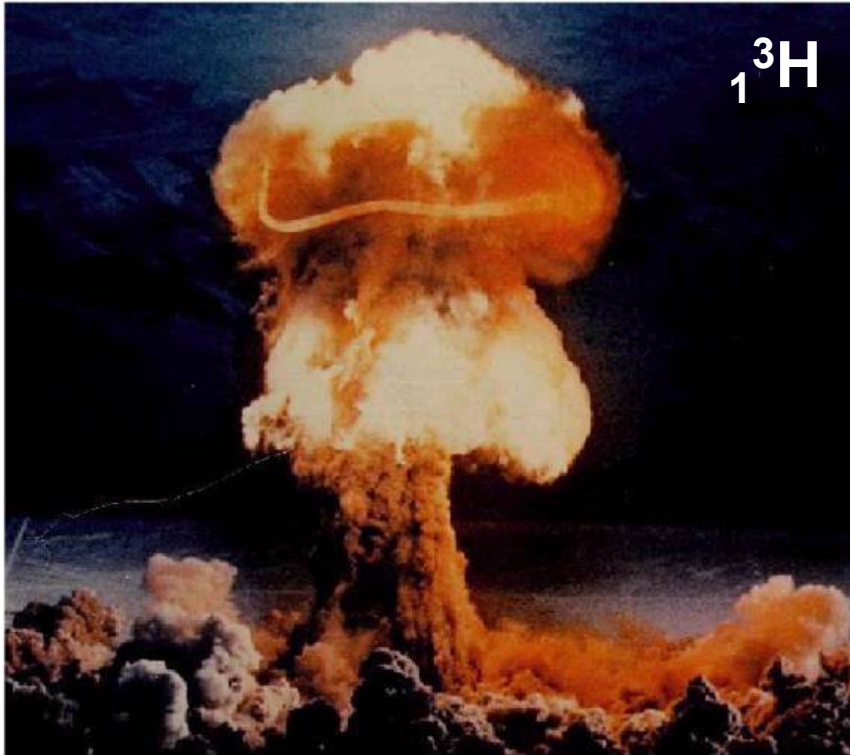
Stabilni izotopi

Vojni avion C141 na redovnom letu skuplja uzorke atmosfere

Stabilni izotopi



- 1931. god. **Harol C. Urey** predvidio postojanje izotopa vodika.



- U suradnji s **Murphyjem i Brickweddeom** pronađen ${}^2_1\text{H}$ u pari tekućeg vodika, ${}^3_1\text{H}$ nije pronađen (trebalo je čekati eksploziju prve atomske bombe u atmosferi !!!).
- Urey prozvao ${}^2_1\text{H}$ **«deuterium»** jer ima masu skoro dvostruko veću od običnog vodika ${}^1_1\text{H}$.
- Razlog za postojanje nije bio poznat jer je neutron otkriven tek 1932. god. (**Bothe, Joliot i Chadwick**).
- Za vrijeme II. Svj. rata Urey s brojnim fizičarima radi na izradi atomske bombe (**Urey proizveo nenamjerno ${}^3_1\text{H}$ «tritium»**).

Stabilni izotopi

- **Urey** pretkazuje prirodnu frakcionaciju izotopa kisika taloženjem karbonata u oceanu čija veličina zavisi o **t e m p e r a t u r i**.

LAGOON

REEF

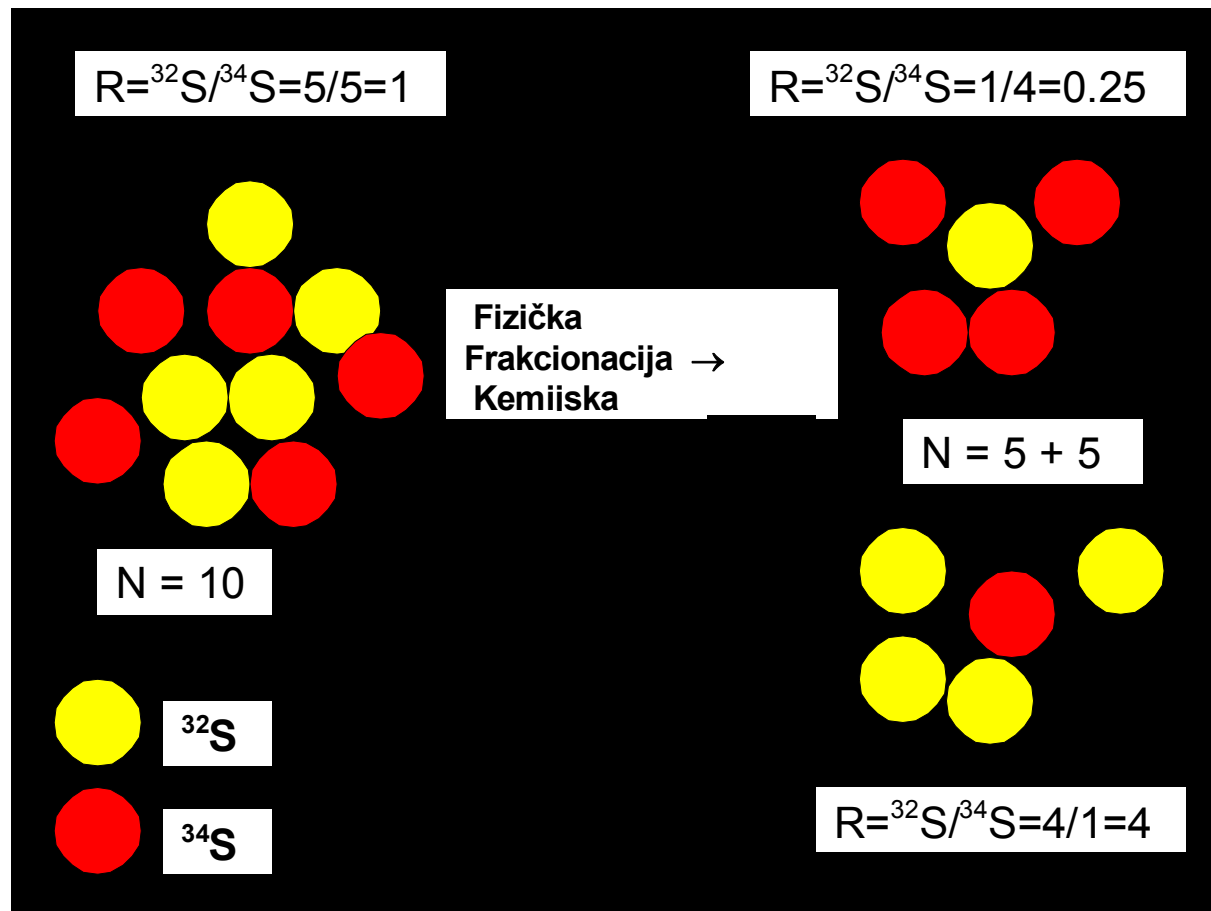
Slijede istraživači Rankama (1954, 1963), Hoefs (1973), Epstein (1959), Taylor (1967), Garlick (1969) koji dalje razvijaju teoriju i primjenu stabilnih izotopa u geologiji.

OPEN
OCEAN

Razvila se nova grana izotopne geologije koja se bavi frakcionacijom izotopa.

Principi frakcionacije

Frakcionacija – razdvajanje izotopa istovrsnog elementa tijekom fizičkih i kemijskih procesa primjećuje se do atomske mase 50 (Ca i K).



Primjeri:

${}^2\text{H}/{}^1\text{H}$, ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$,
 ${}^{11}\text{B}/{}^{10}\text{B}$, ${}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$,
 ${}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N}$, ${}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}$,
 ${}^{26}\text{Mg}/{}^{24}\text{Mg}$,
 ${}^{30}\text{Si}/{}^{28}\text{Si}$, ${}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S}$,
 ${}^{37}\text{Cl}/{}^{36}\text{Cl}$,
 ${}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar}$,
 ${}^{44}\text{Ca}/{}^{40}\text{Ca}$,
 ${}^{56}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe}$

Notacija

Frakcioni faktor:

$$\alpha_{A-B} = \frac{R_A}{R_B}$$

R_A i R_B izotopni omjeri u dvije faze
(na pr. karbonat – voda, ili vodena para – voda, itd.)



Belemnit

Opaska:

Mjerenja se prikazuju s «**delta**» notacijom u ‰ (promilima).

$$\delta^{18}O = \left[\frac{\left(\frac{^{18}O}{^{16}O} \right)_{spl} - \left(\frac{^{18}O}{^{16}O} \right)_{std}}{\left(\frac{^{18}O}{^{16}O} \right)_{std}} \right] * 1000$$

Delta nosi oznaku težeg izotopa prema konvenciji, a izražava odnos izotopa u nekoj fazi prema standardu u promilima (‰).

Izotopni odnos u najčešćim standardima

Element	Notation	Ratio	Standard	Absolute Ratio
Hydrogen	δD	D/H ($^2H/^1H$)	SMOW	1.557×10^{-4}
Lithium	δ^6Li	$^6Li/^7Li$	NBS L-SVEC	0.08306
Boron	$\delta^{11}B$	$^{11}B/^{10}B$	NBS 951	4.044
Carbon	$\delta^{13}C$	$^{13}C/^{12}C$	PDB	1.122×10^{-2}
Nitrogen	$\delta^{15}N$	$^{15}N/^{14}N$	atmosphere	3.613×10^{-3}
Oxygen	$\delta^{18}O$	$^{18}O/^{16}O$	SMOW, PDB	2.0052×10^{-3}
	$\delta^{17}O$	$^{17}O/^{16}O$	SMOW	3.76×10^{-4}
Sulfur	$\delta^{34}S$	$^{34}S/^{32}S$	CDT	4.43×10^{-2}

Kratice:

SMOW Standard Mean Ocean Water
PDB - Belemnit PeeDee formacije

(kredni belemnit, Belemnitella Americana iz PeeDee formacije u Južnoj Karolini).

CDT Canyon Diablo Troilite
(troilit iz kanjona Diablo, FeS)

NBS National Bureau Standards

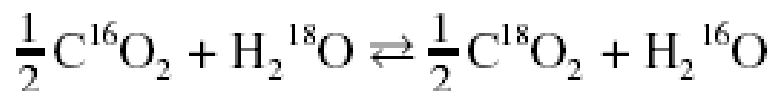
Principi frakcionacije

Tipovi frakcionacije:

1. Ravnotežna frakcionacija
2. Kinetička frakcionacija
3. Fizička frakcionacija

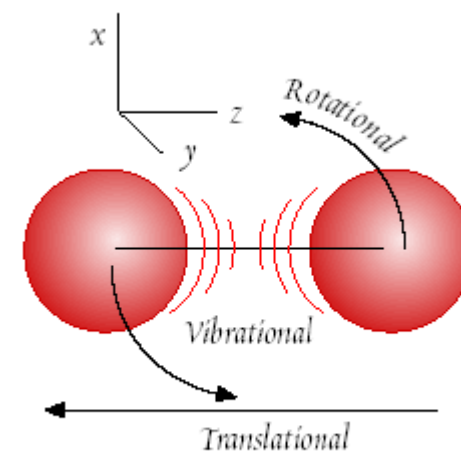
Ravnotežna frakcionacija nastupa:

- Sustav teži k najnižoj energetskej konfiguraciji
- Ravnoteža zavisi o djelovanju masa
- Čvrstoća veza zavisi o vibracionoj frekvenciji (frekvencija je inverzno proporcionalna masi atoma u molekuli). **Lakši atomi imaju veću energiju vibracije i zbog toga slabiju kemijsku vezu.**



$$\alpha_{\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}} = \frac{R_{\text{CO}_2}}{R_{\text{H}_2\text{O}}} = 1.0233$$

Kod 25°C odnos $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ je viši u CO_2 nego u H_2O u ravnoteži



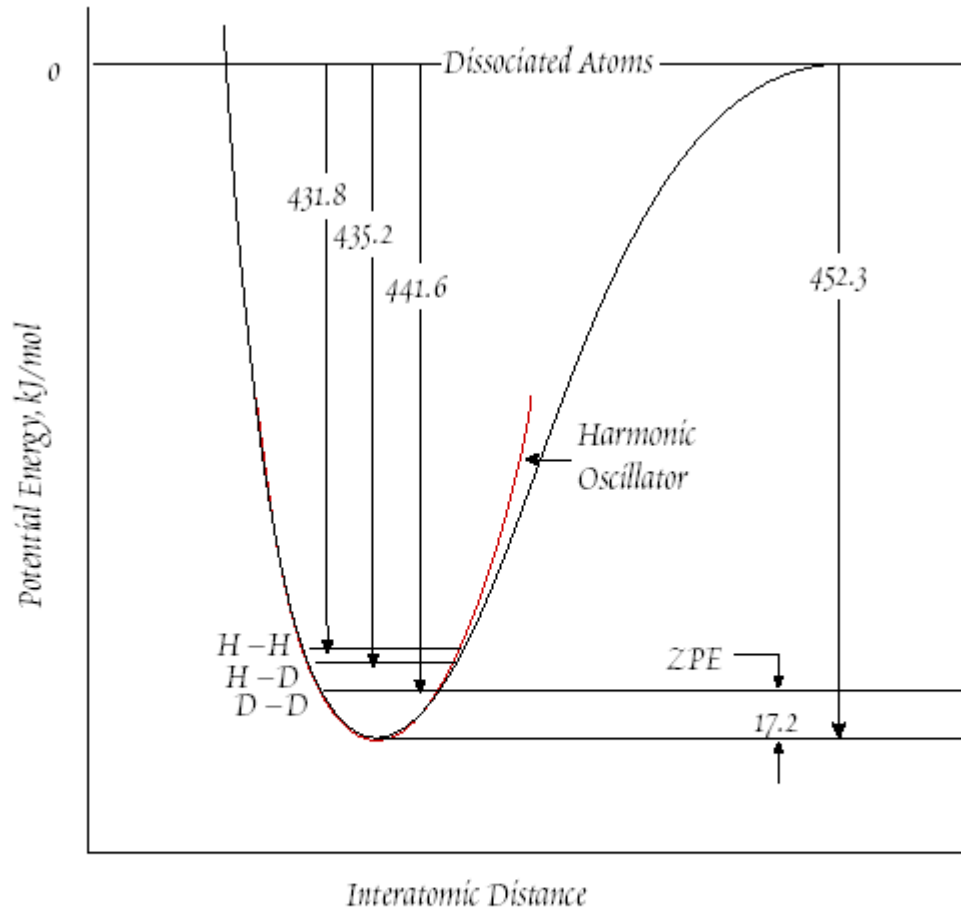
Tri načina kretanja molekule koji doprinose kinetičkoj energiji; **translacija, vibracija, rotacija.** (Za čvrstoću veze najvažnija vibracija, a za brzinu kemijske reakcije sva tri kretanja)

Energija molekule

$$E_{\text{molekule}} = E_{\text{trans}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}}$$

Ravnotežna frakcionacija

Učinak vibracijske energije E u harmonijskom oscilatoru



Pitanje:

Zašto se javlja ravnotežna frakcionacija?

- Lakši atom s većom energijom vibracije lakše se otkida (reagira)
- Teži izotop u molekuli ima nižu potencijalnu energiju

Pitanje:

A što s temperaturom?

- Razlika u nultom stanju energije (zero point energy) između lakih i teških molekula pada s porastom temperature
- Jačina veza konvergira kod viših T

Na temperaturi $T = 0^\circ\text{C}$;

$$\text{Energija minimalna} = \frac{1}{2} h\nu$$

h = Planckova konstanta

ν = frekvencija vibracije

Frakcionacioni faktor ide prema 1 kod viših temperatura

Temperaturna zavisnost ravnotežne frakcionacije

Iz dijagrama je vidljivo da:

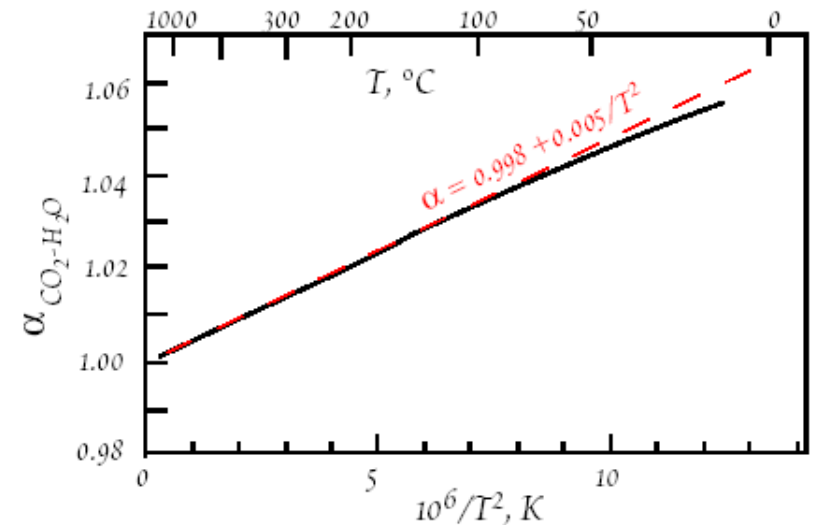
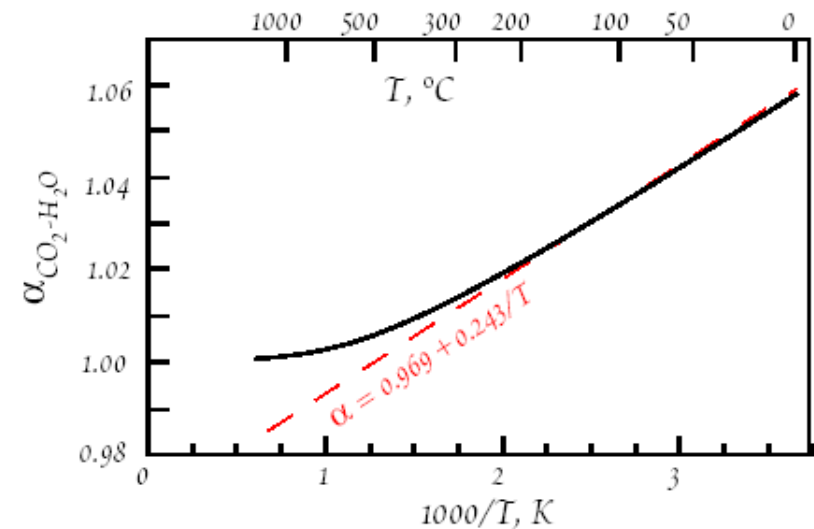
- Frakcionacija (α) zavisi obrnuto proporcionalno od T
- Harmonijski oscilator je približno zavisan o:

$$\alpha \propto 1 + \frac{1}{T} \quad \text{za } T < 200^\circ\text{C}$$

$$\alpha \propto 1 + \frac{1}{T^2} \quad \text{za } T > 200^\circ\text{C}$$

Zaključak:

**NA NIŽOJ TEMPERATURI IZOTOPI
ĆE SE JAČE FRAKCIONIRATI**



Utjecaj kemijskog sastava na ravnotežnu frakcionaciju

Pravilo za zapamtiti:

TEŽI IZOTOP ĆE SE KONCENTRIRATI U FAZI S ČVRŠĆOM VEZOM (ILI NIŽIM ENERGETSKIM STANJEM).

KRUTINA > TEKUČINA > PARA, KOVALENTNA VEZA > IONSKA VEZA, I DR.

Na pr. :

- ^{18}O u karbonatima
- Silno obogaćen u karbonatima zbog jake veze O^{2-} i C^{4+} u odnosu na slabiju s H^+
- ($\Delta^{18}\text{O} = \delta^{18}\text{O}_{\text{karbonat}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{voda}} = 30 \text{ ‰}$)
- kvarc (SiO_2) je najobogaćeniji mineral na ^{18}O
- tip kristalne rešetke (aragonit pr. kalcit) igra sekundarnu ulogu ($\Delta^{18}\text{O}_{\text{arag-kalcit}} = 0.5 \text{ ‰}$)
- kemijska substitucija u mrežici ima također mali učinak na frakcionaciju (na pr. Ba umjesto Ca)
- $^{18}\text{O}_{\text{Ba-kalcit}} = 25 \text{ ‰}$ (usporedi s 30 ‰ kod Ca-kalcit)



Kinetička frakcionacija

Proističe iz brže, jednosmjerne, nepotpune reakcije (brojne biološki upravljane reakcije)

1. Brzine molekula plina su različite ako su im kinetičke energije iste (idealni plin)

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2$$

Predpostavimo dvije molekule CO₂ različitih masa :

¹²C¹⁶O₂ (masa = 12 + 2 × = 44) i ¹³C¹⁶O₂ (masa = 13 + 2 × = 45)

ako su kinetičke energije iste $\frac{1}{2}m_A v_A^2 = \frac{1}{2}m_B v_B^2$ pretpostavljajući idealan plin

odnos brzina je: $\frac{v_A}{v_B} = \left(\frac{m_B}{m_A}\right)^{1/2} = \left(\frac{45}{44}\right)^{1/2} = 1.011$

Zaključak:

¹²CO₂ difundira ili reagira 1.1% brže nego ¹³CO₂

Opaska:

To ipak ne znači da je reakcija postigla ravnotežno stanje!!!

Kinetička frakcionacija

Lakši izotop reagira brže !!!

- Lakše je prekinuti vezu C-H nego C-D (D = deuterij).
- Ako reakcija nije u ravnoteži, lakši izotop će se obogatiti na produktu.
- Obično izuzetno velika kinetička frakcionacija u biološki upravljanim reakcijama
- (na pr.: fotosinteza (niski $\delta^{13}\text{C}$))



Kinetička frakcionacija

- ili bakterijska redukcija sulfata (niski $\delta^{34}\text{S}$)



Florida

Karbonatni mulj bogat organskom tvari hranom za sulfat-reducirajuće bakterija



Igalo

Igalo plaža, mulj s trulećim algama u kojem se razvija sumporovodik (H_2S)

Kontinuirana frakcionacija u zatvorenom sustavu

Rayleigh destilacijski model

Možemo pratiti odnos sastava para-kiša ako znamo:

- Početni odnos izotopa u pari
- Količinu zaostale pare (frakcija zaostale pare, od 1 do 0)

$$\frac{R_V}{R_{V_0}} = f^{\alpha-1}$$

R_V = izotopni sastav pare

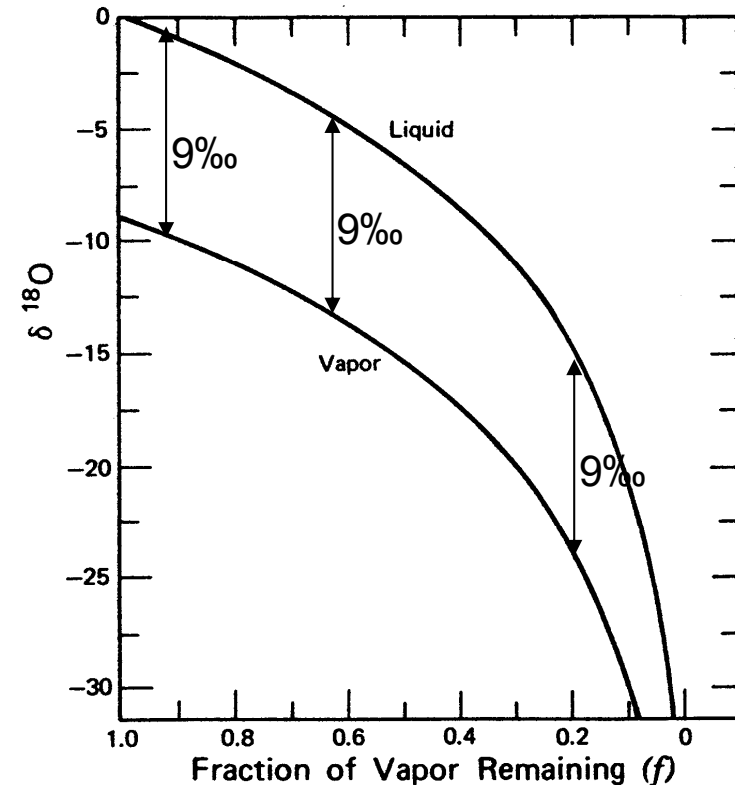
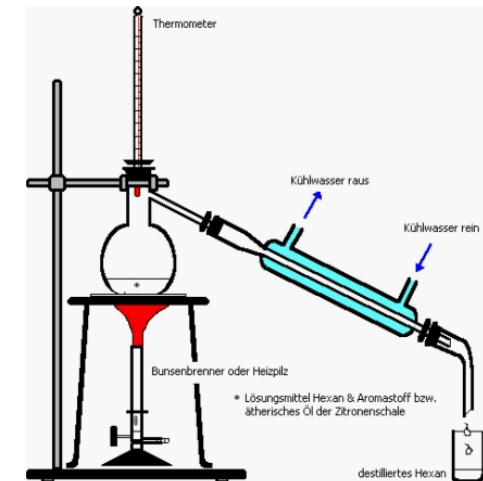
R_{V_0} = početni izotopni sastav pare

f = frakcija preostale pare

α = frakcijski faktor

$$\frac{R_R}{R_{V_0}} = \alpha(f^{\alpha-1})$$

R_R = izotopni sastav kiše



Rayleigh destilacija u stvarnom svijetu

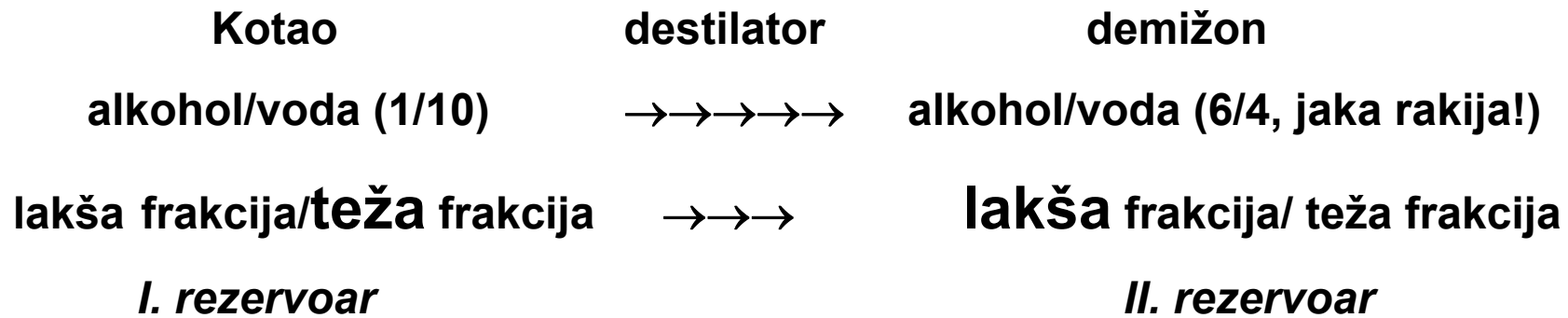


$$\delta^{18}\text{O}_{\text{ocean}} = 0\text{‰}$$

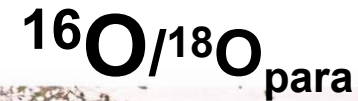
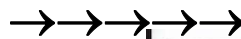
- Kiša postaje izotopno lakša s udaljavanjem od obale
- Kad bi tropi bili jedini izvor vlage u oblacima, tada bi se izotopni sastav $\delta^{18}\text{O}$ kiše smanjivao od ekvatora do pola.

Kontinuirana frakcionacija u zatvorenom sustavu

Rayleigh destilacija u jugoistočnoj Europi



Analogija:



$$\alpha = R_{\text{alk-voda (demižon)}} / R_{\text{alk-voda(Kotao)}} = 1.5 / 0.1 = 15$$

$$\alpha = R_{\text{voda}} / R_{\text{para}} = ^{16}\text{O}/^{18}\text{O}_{\text{voda}} / ^{16}\text{O}/^{18}\text{O}_{\text{para}}$$



Borka

Milivoj

II. rezervoar

I. rezervoar

Kontinuirana frakcionacija u zatvorenom sustavu

Rayleigh destilacija u jugoistočnoj Europi

Pitanja:

- Što će se dogoditi ako majstor pečenjar zaspi i sva tekućina iz koma ispari iz kotla u demižon?
- Kakav je sastav rakije ako pola kotla ispari u demižon a faktor frakcionacije α je 15 ($R_{\text{kotao}}/R_{\text{demižon}} = 15$), početni sastav u kotlu alkohol/voda 1/10 ?

Hidrosfera

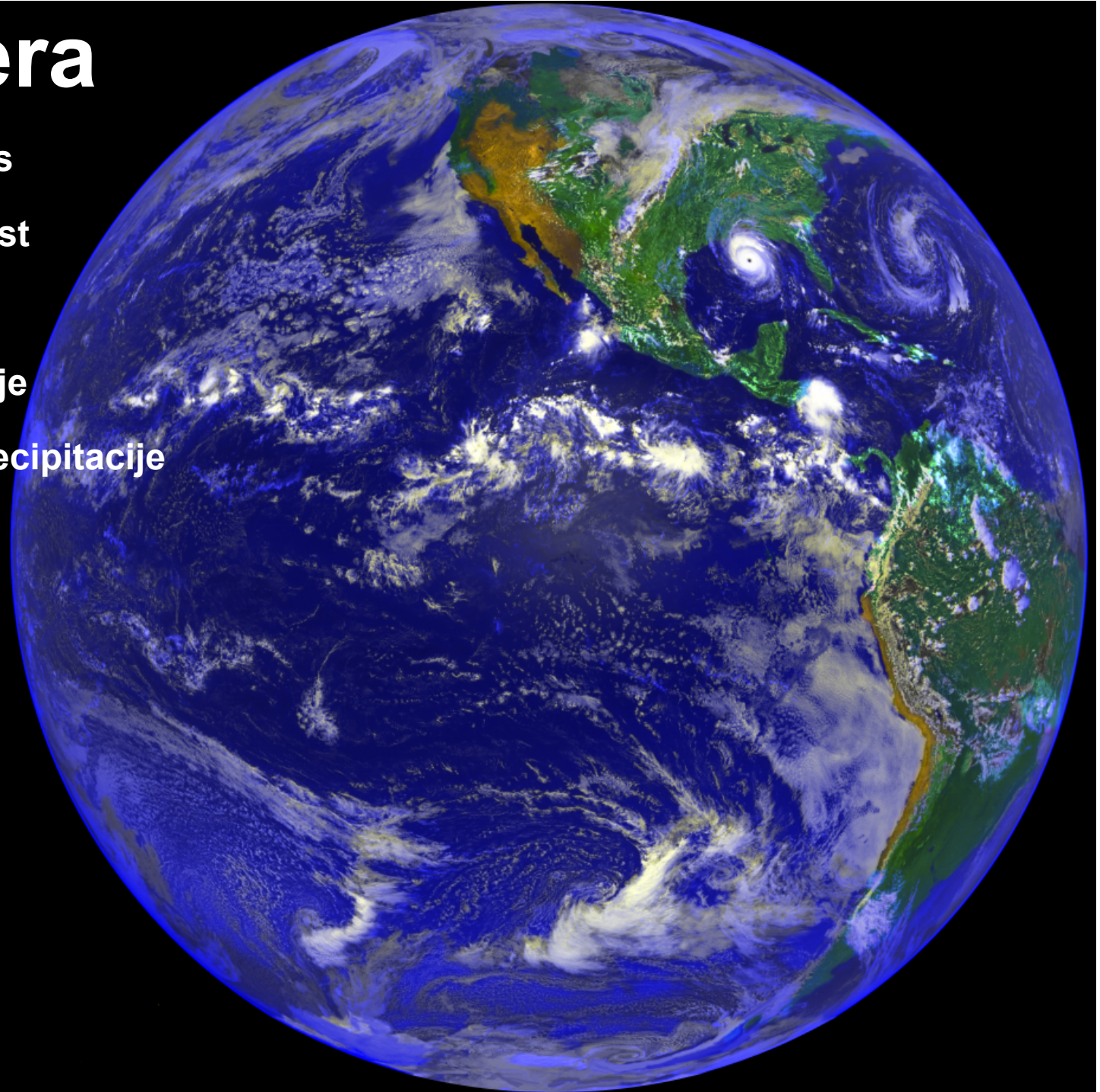
Hidrogeološki ciklus

δD i $\delta^{18}O$ varijabilnost

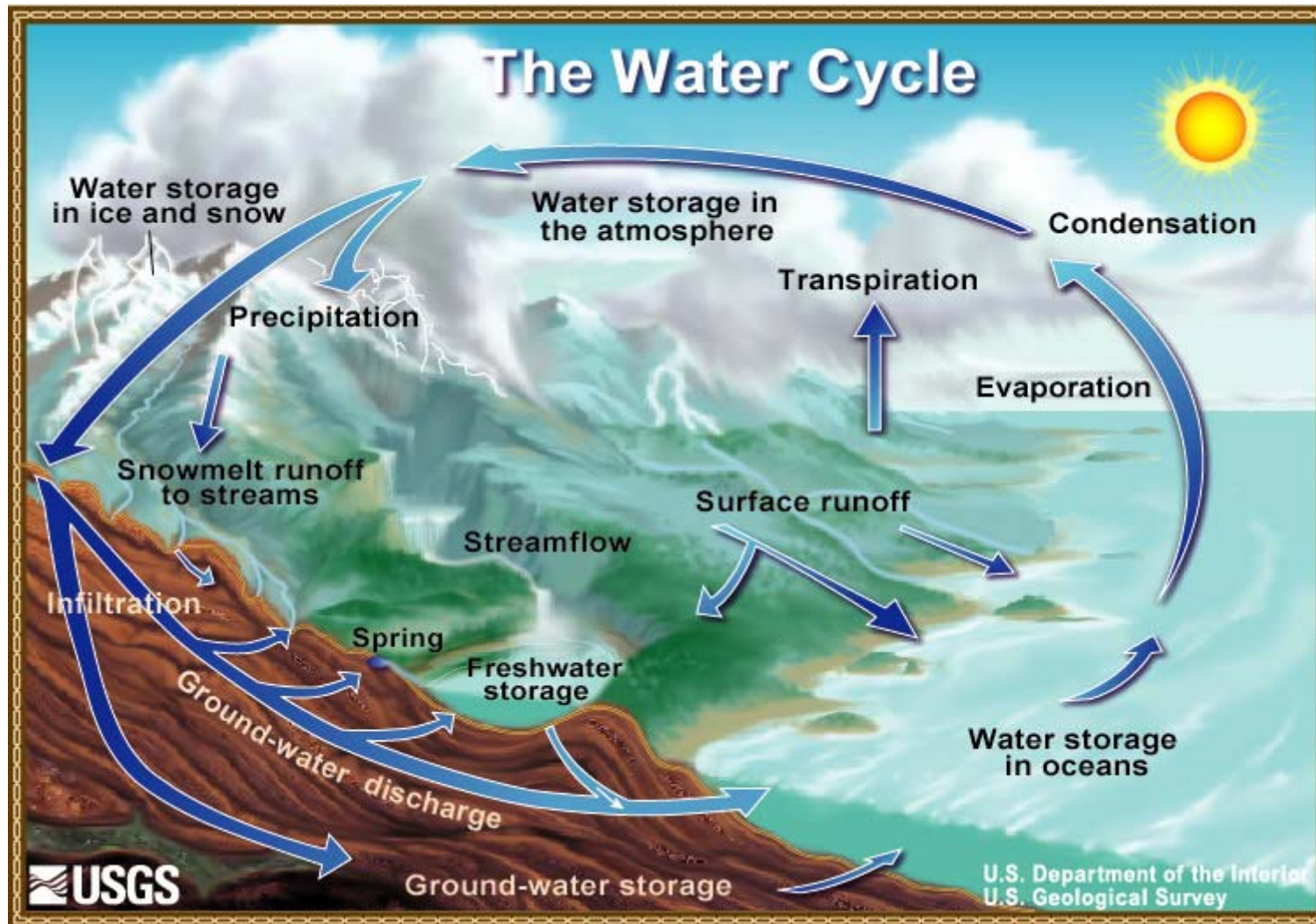
Frakcioni procesi

δD i $\delta^{18}O$ precipitacije

Modeliranje $\delta^{18}O$ precipitacije



Ciklus vode

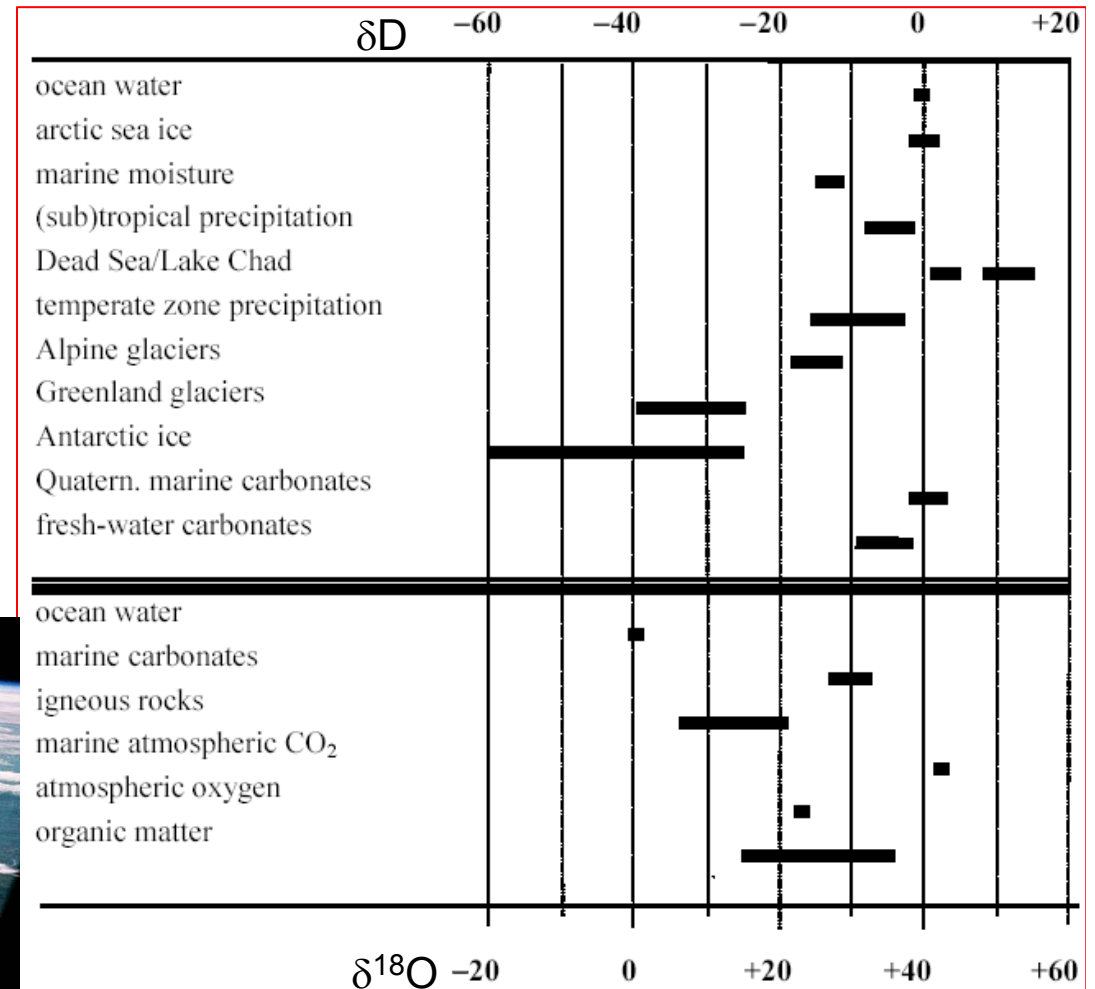


Kondenzacija, transpiracija, evaporacija, infiltracija, površinsko otjecanje, izvori, topljenje snijega i leda, kiše i snjegovi, podzemna cirkulacija, vodeni rezervoari u ledenim pokrovima polova, atmosferi, oceanu, rijekama.....Kako ih kontrolirati s izotopima?

^{18}O , ^{16}O , $(\delta^{18}\text{O})$ ^2H , ^1H (δD)

Varijacije izotopa O i H u vodama

Ocean	$\delta^{18}\text{O} = 0 \pm 2\text{‰}$ $\delta\text{D} = 0 \pm 16\text{‰}$
Jezero Michigan	$\delta^{18}\text{O} = -7\text{‰}$ $\delta\text{D} = -54\text{‰}$
Jezero Čad	$\delta^{18}\text{O} = -20\text{‰}$ $\delta\text{D} = -110\text{‰}$
Mrtvo more	$\delta^{18}\text{O} = +4.4\text{‰}$ $\delta\text{D} = 0\text{‰}$



Jezero Čad

Opaska: izotopi u vodi se uvijek izvještavaju u odnosu na SMOW

Varijacije izotopa O i H u vodama

Kakvi procesima **objasniti ove** varijacije?

Vrste molekula vode s kisikom ^{16}O :

$^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ (mol.tež. $2 + 16 = 18$), HDO (19), D_2O (20)

ista priča s ^{17}O :

$^1\text{H}_2^{17}\text{O}$ (19), HDO (20), D_2O (21) s i kisikom ^{18}O :

$^1\text{H}_2^{18}\text{O}$ (20), HDO (21), **D_2O (22, najteža voda!!!)**

Neke važnije relacije:

$$\alpha = \frac{R_A}{R_B}$$

$$\delta^{18}\text{O} = \left[\frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{spl}} - (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{SMOW}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{SMOW}}} \right] \times 10^3\text{‰}$$

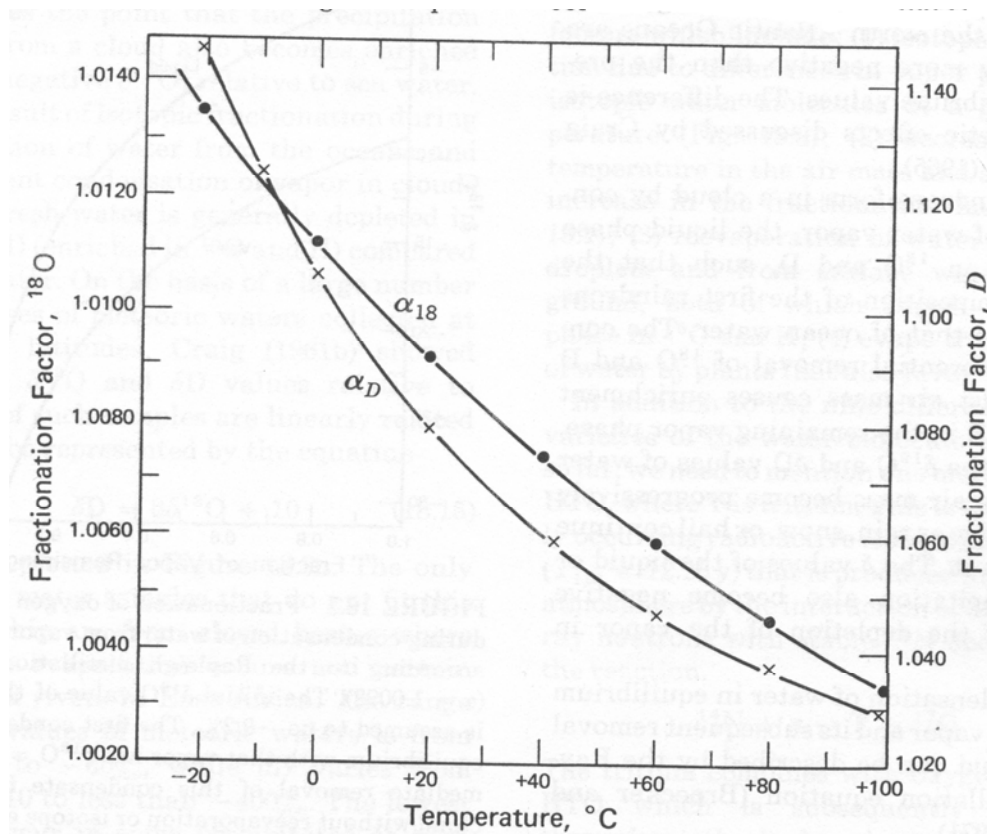
$$\delta\text{D} = \left[\frac{(\text{D}/\text{H})_{\text{spl}} - (\text{D}/\text{H})_{\text{SMOW}}}{(\text{D}/\text{H})_{\text{SMOW}}} \right] \times 10^3\text{‰}$$

Neke važnije relacije

$$\delta_{\text{SMOW}}^{\text{X}} = 1.03037 \delta_{\text{PDB}}^{\text{X}} + 30.37 \quad \text{Konverzija } \delta^{18}\text{O} \text{ (PDB) na } \delta^{18}\text{O} \text{ (SMOW)}$$

$$\alpha = \frac{R_l}{R_v} = \frac{\delta^{18}\text{O}_l + 1000}{\delta^{18}\text{O}_v + 1000}$$

R_l -izotopni sastav kiše
 R_v -izotopni sastav oblaka



$$\alpha_{18\text{O}} = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_l}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_v} = 1.0092$$

$$\alpha_D = \frac{(\text{D}/\text{H})_l}{(\text{D}/\text{H})_v} = 1.074$$

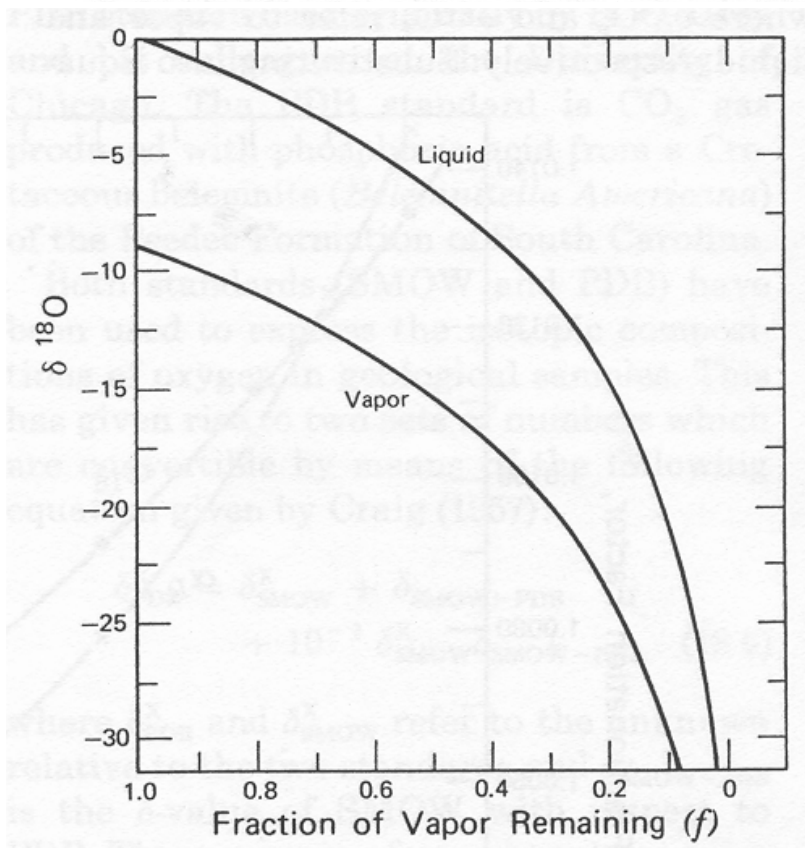
T=25°C

Neke važnije relacije

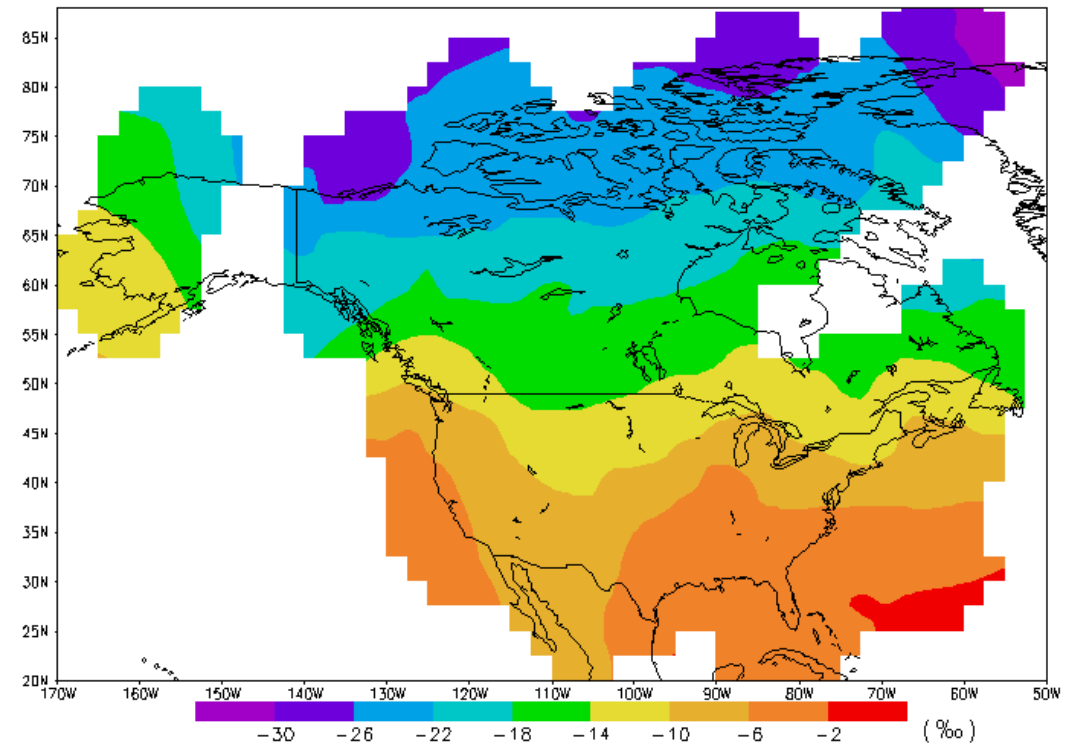
$$\frac{R}{R_0} = \frac{\delta^{18}\text{O} + 1000}{(\delta^{18}\text{O})_0 + 1000} = f^{(\alpha-1)}$$

$$\delta^{18}\text{O}_v = [(\delta^{18}\text{O})_0 + 1000]f^{(\alpha-1)} - 1000$$

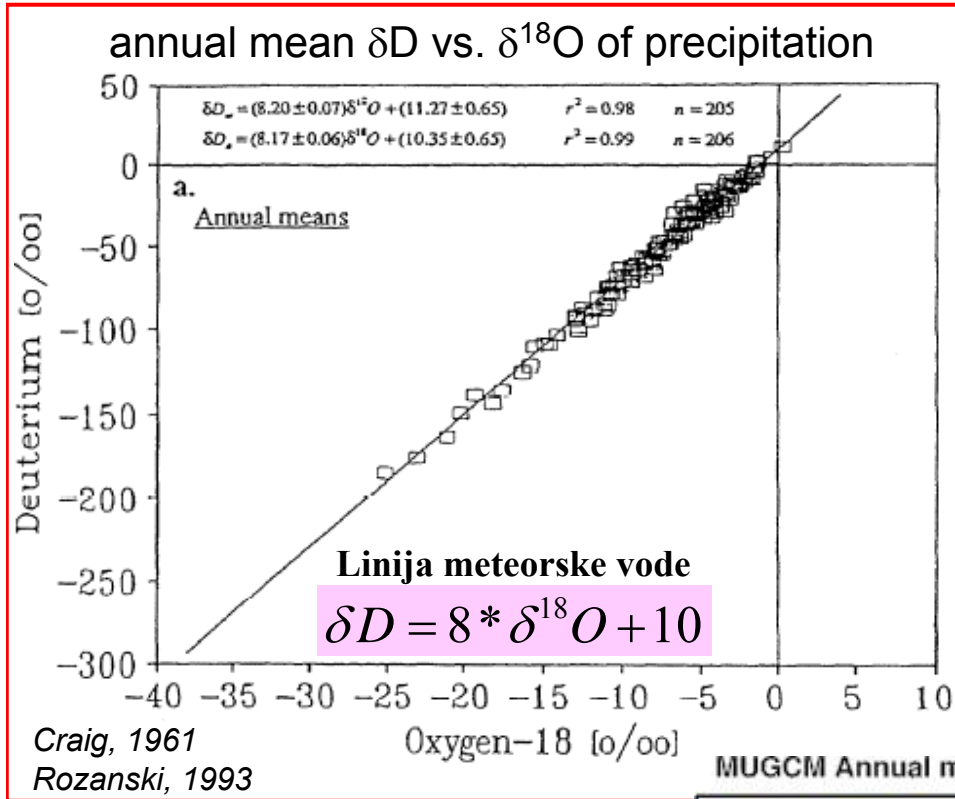
$$\delta^{18}\text{O}_l = \alpha(\delta^{18}\text{O}_v + 1000) - 1000$$



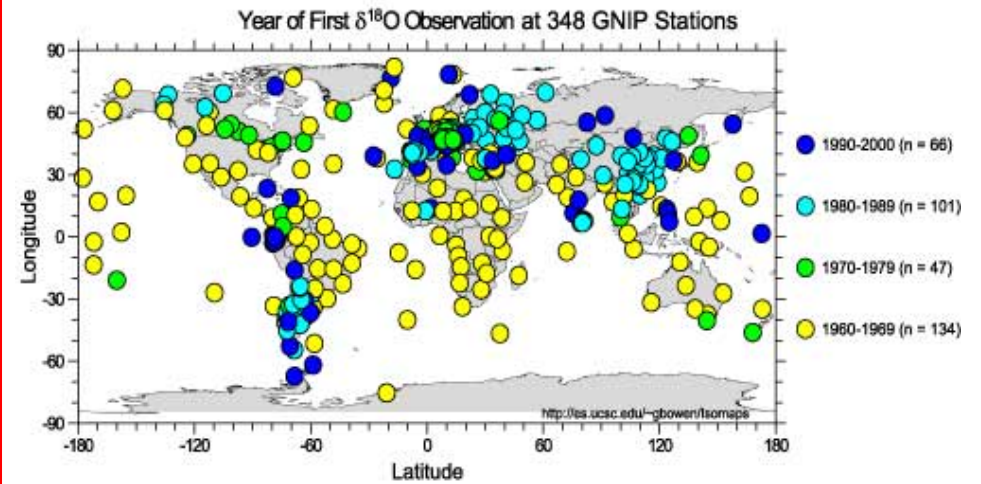
Weighted Annual $\delta^{18}\text{O}$



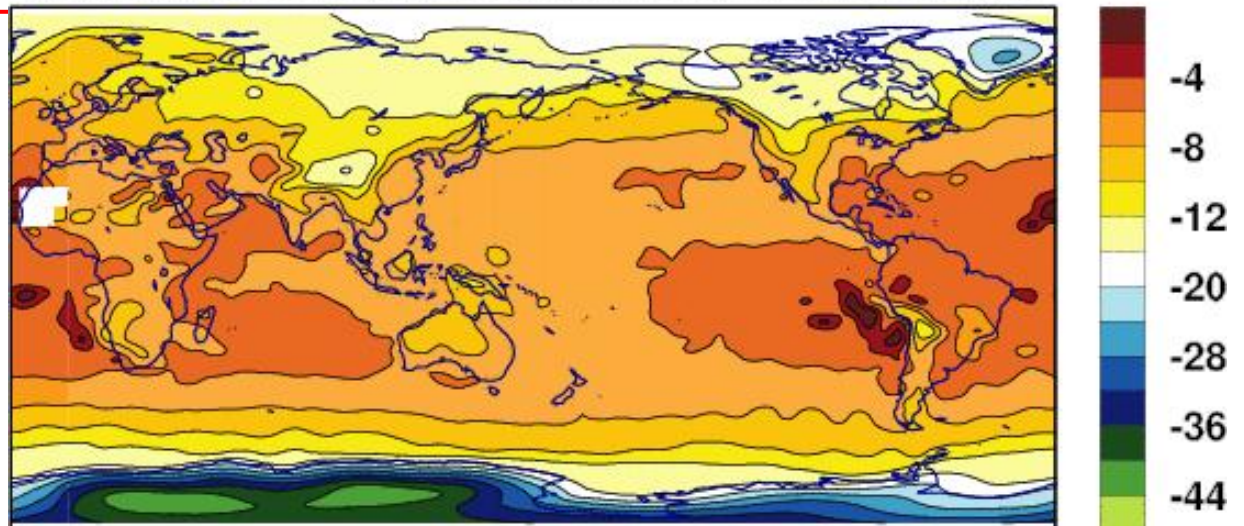
Globalna meteoritska linija vode (GMWL)



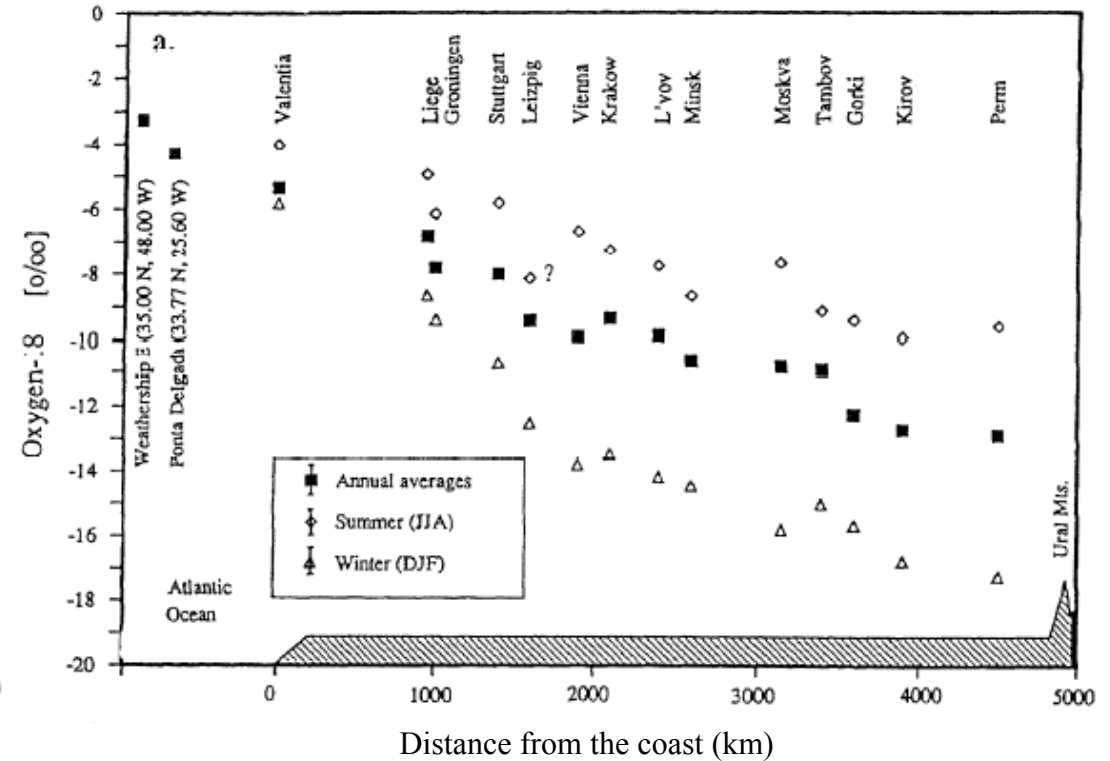
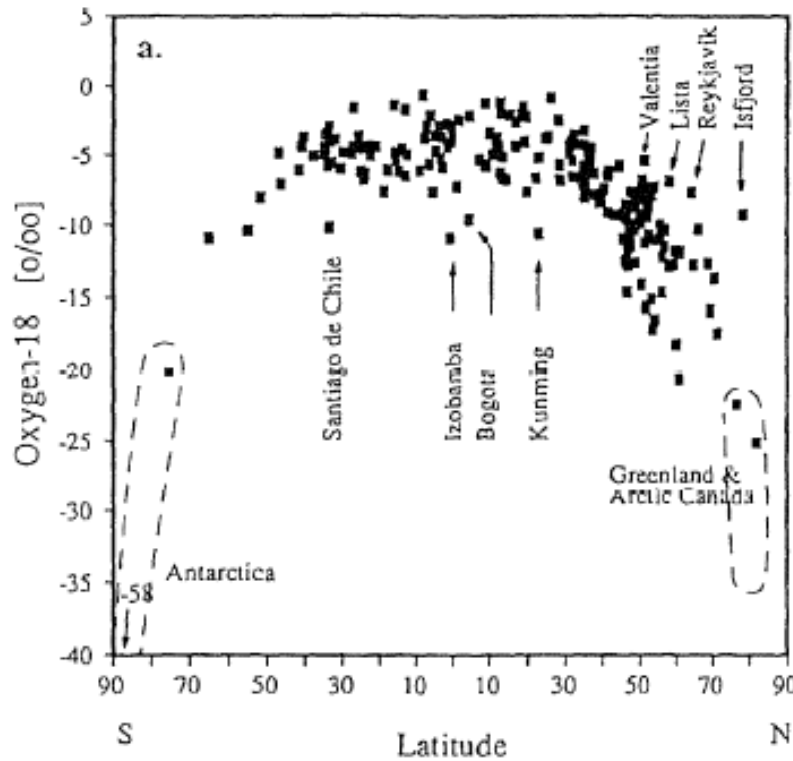
GNIP – global network of isotopes in precipitation



MUGCM Annual mean d18O in precipitation [permil] model year 0001-0005



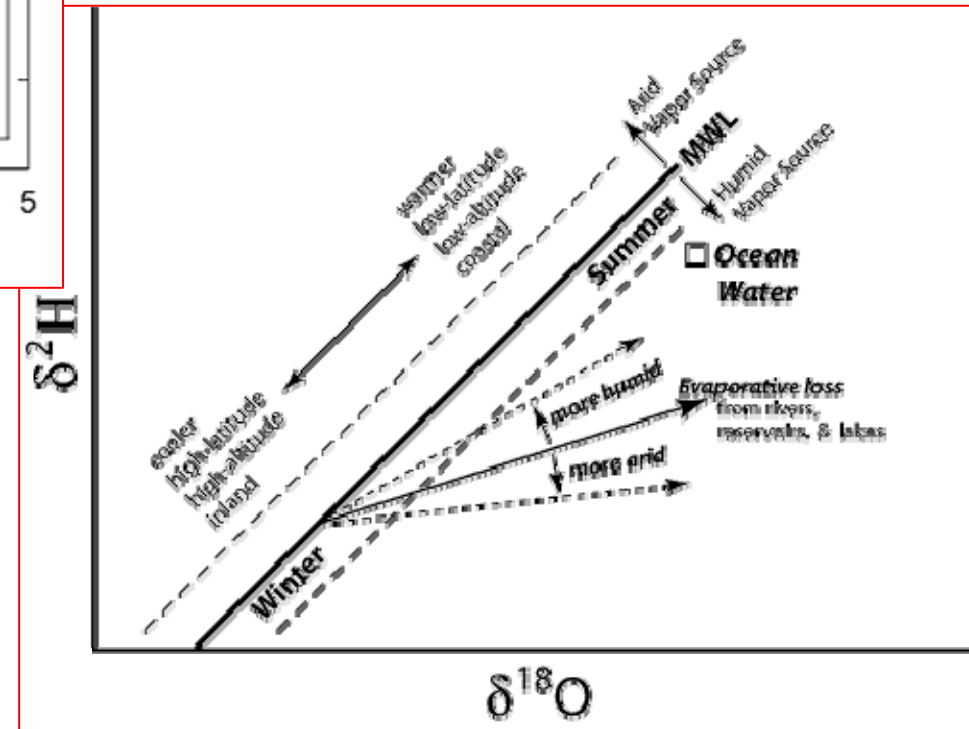
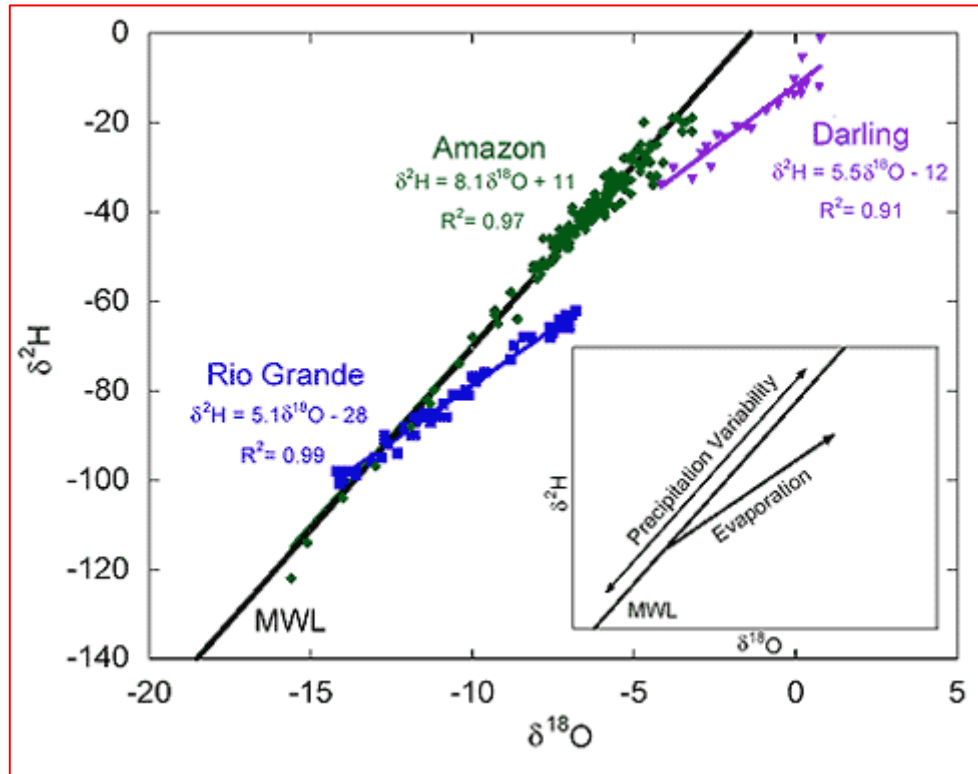
Varijacije izotopa O i H u vodama



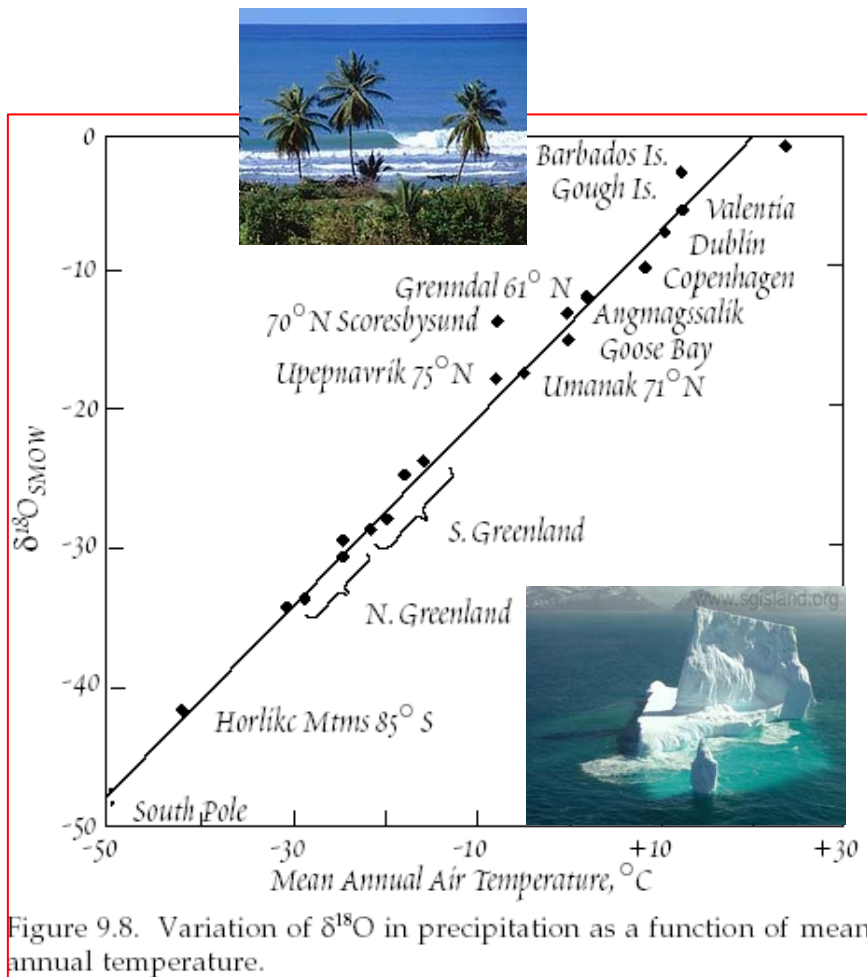
$\delta^{18}\text{O}_{\text{kiše}}$ blizak SMOW u tropima,
jako smanjen na visokim geografskim
širinama

$\delta^{18}\text{O}_{\text{kiše}}$ udaljavanjem od izvora pare
(Rayleigh) i otežava se tijekom zime
(temperature)

Varijacije izotopa O i H u vodama



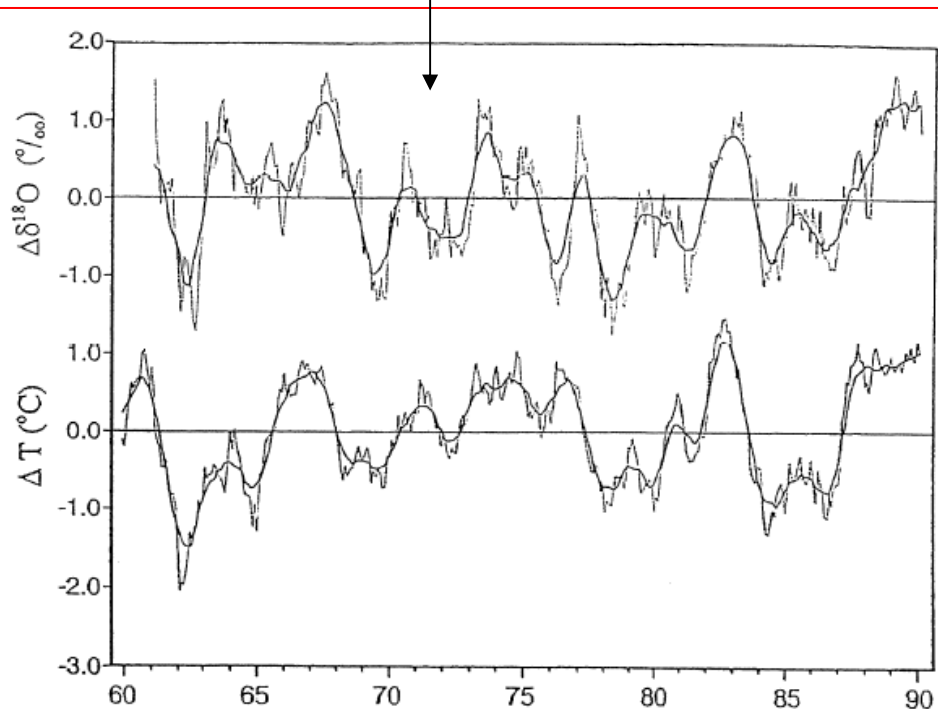
Utjecaj temperature na $\delta^{18}\text{O}$ precipitacije



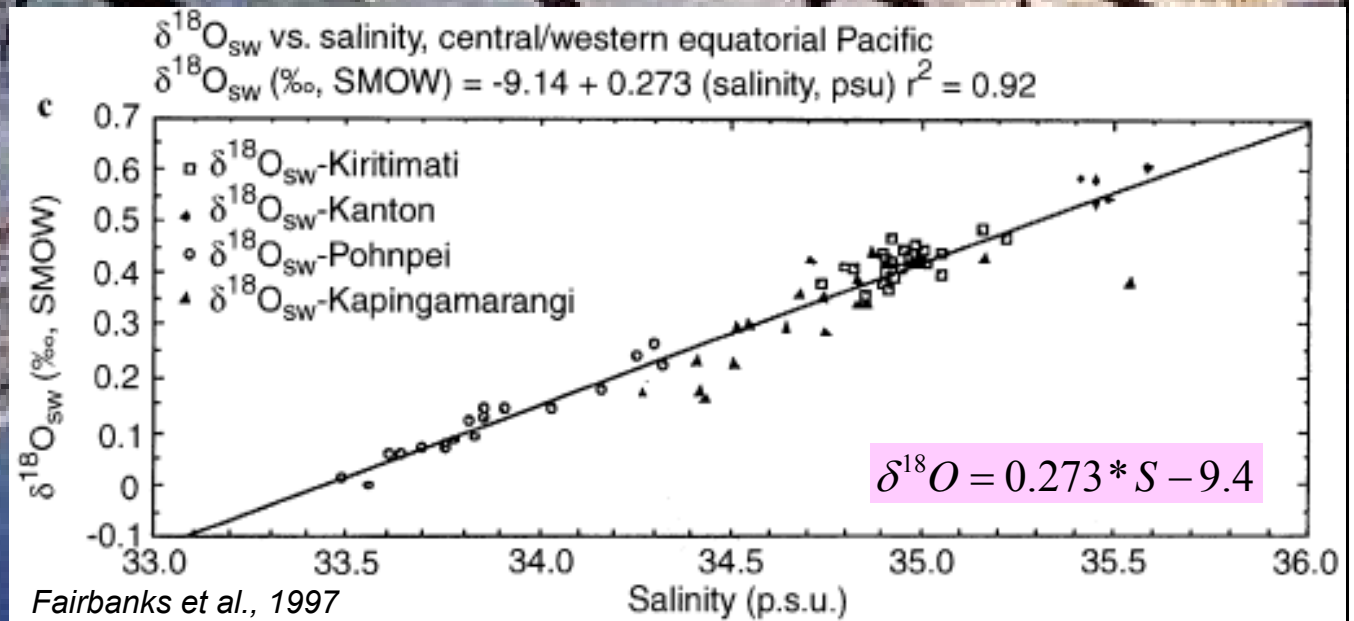
$$\delta^{18}\text{O}_m = 0.695t - 13.6$$

Ovisnost $\delta^{18}\text{O}$ o srednjoj god. temperaturi

Vrijedi za temperaturnu i geografsku varijabilnost i vremensku varijabilnost



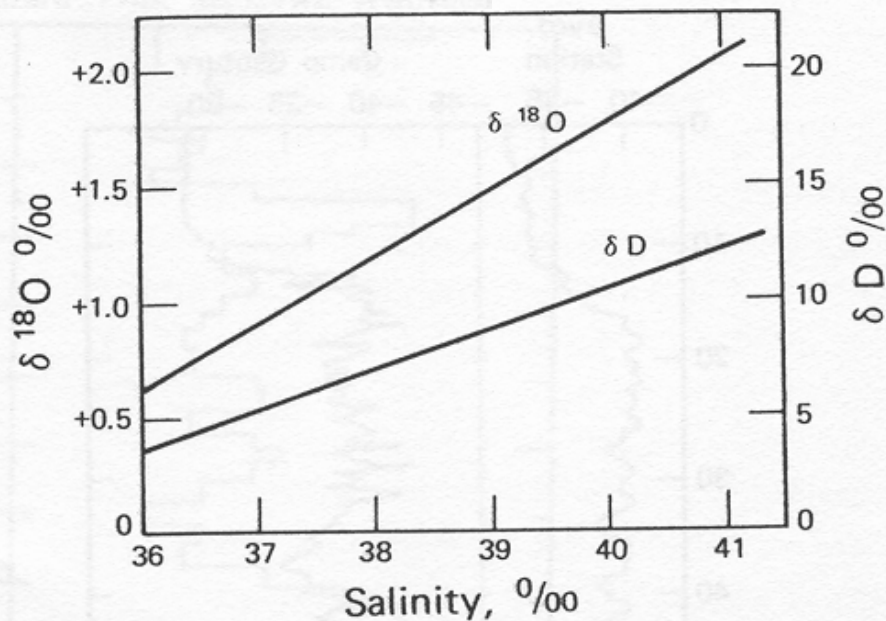
Utjecaj saliniteta vode na $\delta^{18}\text{O}$ precipitacije u tropima



Utjecaj saliniteta vode na $\delta^{18}\text{O}$ precipitacije u Crvenom moru



$$\delta^{18}\text{O} = -21.2 + 0.61S$$



Crveno more

Paleoprecipitacija i vodeni izotopi

Geo-arhivi za čuvanje informacija o paleo-padalinama:

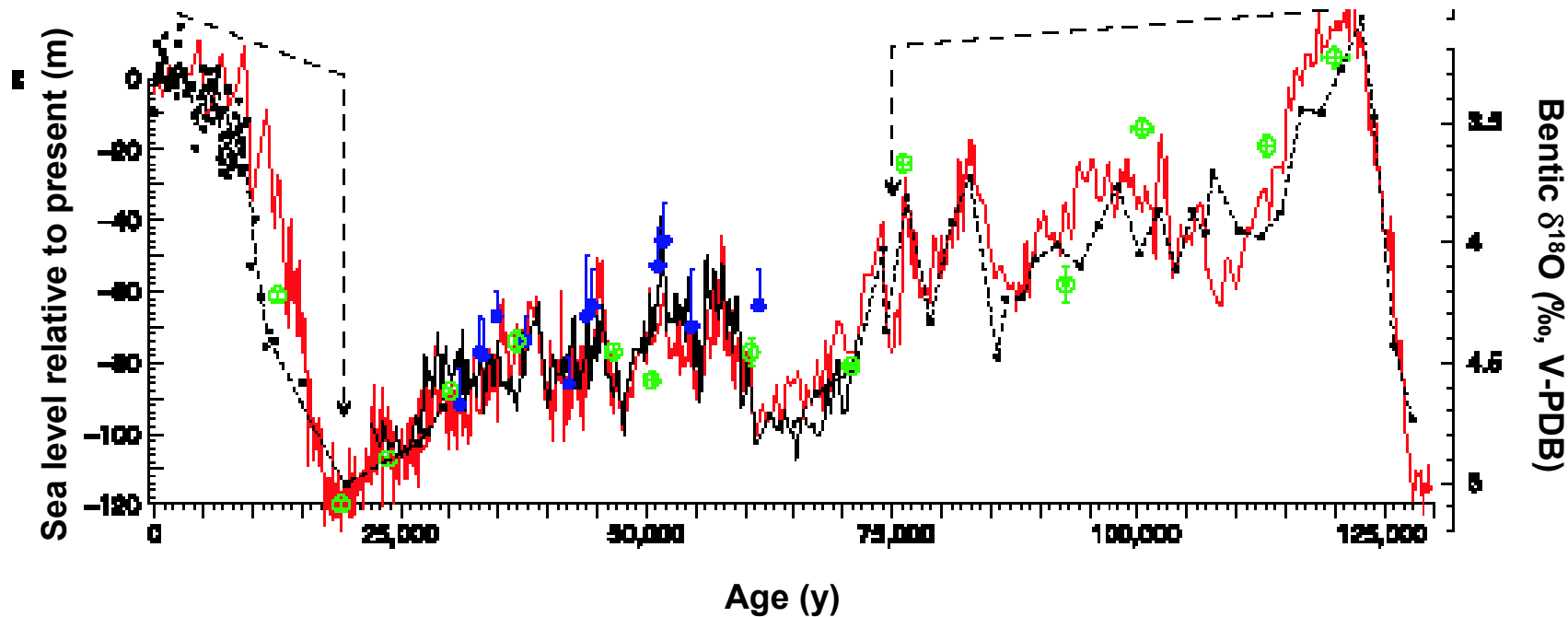
- Dubokomorski sedimenti
- Jezgre bušotina u ledu
- Jezerski sedimenti
- Koralji
- Speleoteme (sige)
- Podzemna voda
- Godovi u stablima

Osnovni cilj: Rekonstruirati i po mogućnosti kvantificirati ekološke promjene u prošlosti.

Sporedni cilj: Upotreba izotopa kao tragača u studiji mehanizama transporta i procesa.

Crveno more – prepoznavanje eustatskih promjena nivoa mora

Siddall et al., Nature, 2003



red and black = Red Sea benthic foraminifera $\delta^{18}\text{O}$

green = corals from ocean islands (Cutler et al., 2003)

blue = Chappell (2002) scaling deep-sea benthic foraminifera $\delta^{18}\text{O}$ to sea level

Teorija:

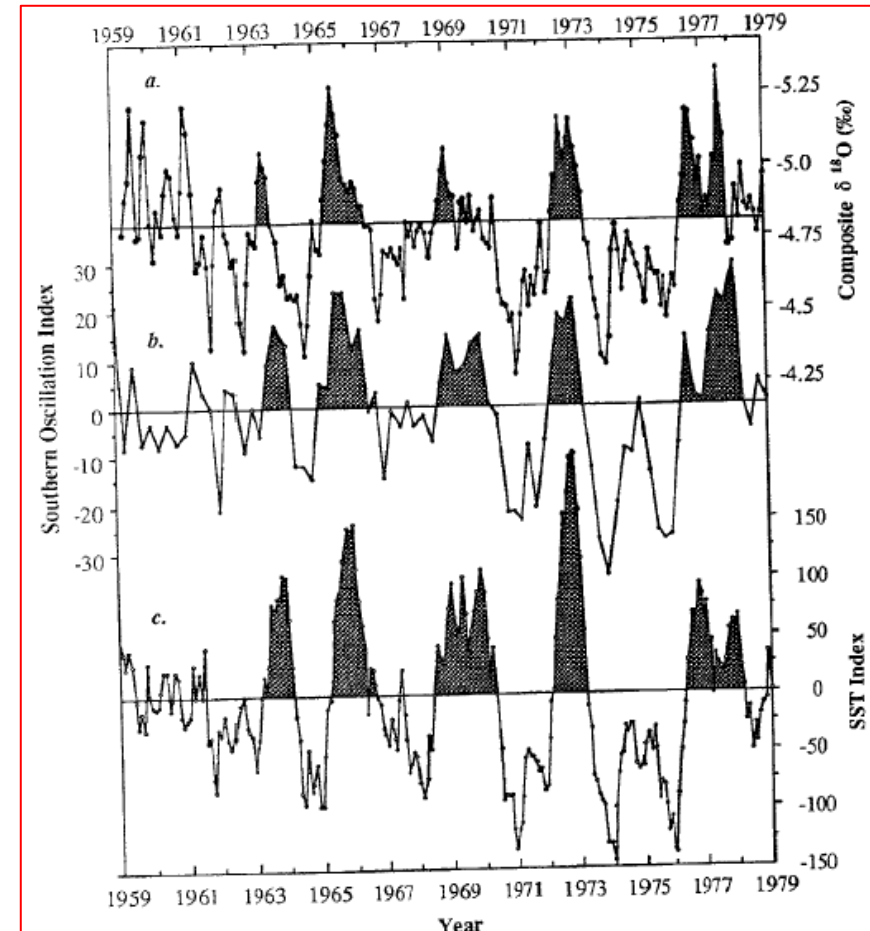
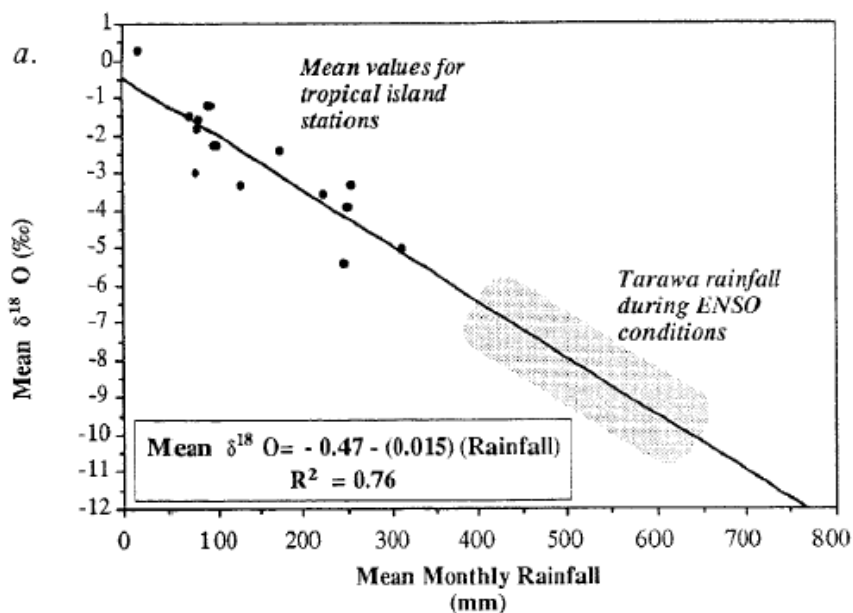
Kad je nivo mora visok, Crveno more je dobro miješano s izotopski lakom oceanskom vodom.

Kad je nivo nizak, Crveno more zbog evaporacije se obogaćuje na $\delta^{18}\text{O}$.



Istočni Mediteran i Crveno more su polu-zatvoreni evaporitni bazeni.

Koraljni izotopni podaci i paleoprecipitacija



Cole and Fairbanks, 1990

Teorija:

Više kiše niže vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$
Površinske vode postaju izotopski lakše
Koralji imaju sniženu vrijednost $\delta^{18}\text{O}$

Geotermometrija & Paleoklimatske promjene



The JOIDES Resolution drillship

Geotermometrija & Paleoklimatske promjene

$\delta^{18}\text{O}$ u karbonatima – temperaturna zavisnost

- Minerali (na pr. karbonati, kvarc, barit, i dr.) kristaliziraju iz zasićenih otopina.
- $\delta^{18}\text{O}$ u mineralima zavisi o sastavu vode i temperaturi pri kojoj su rasli.

Odnos između izotopnog sastava vode – kalcita – temperature u ravnoteži odredio empirijski Epstein i dr. (1953), kasnije modificirao Craig (1965):

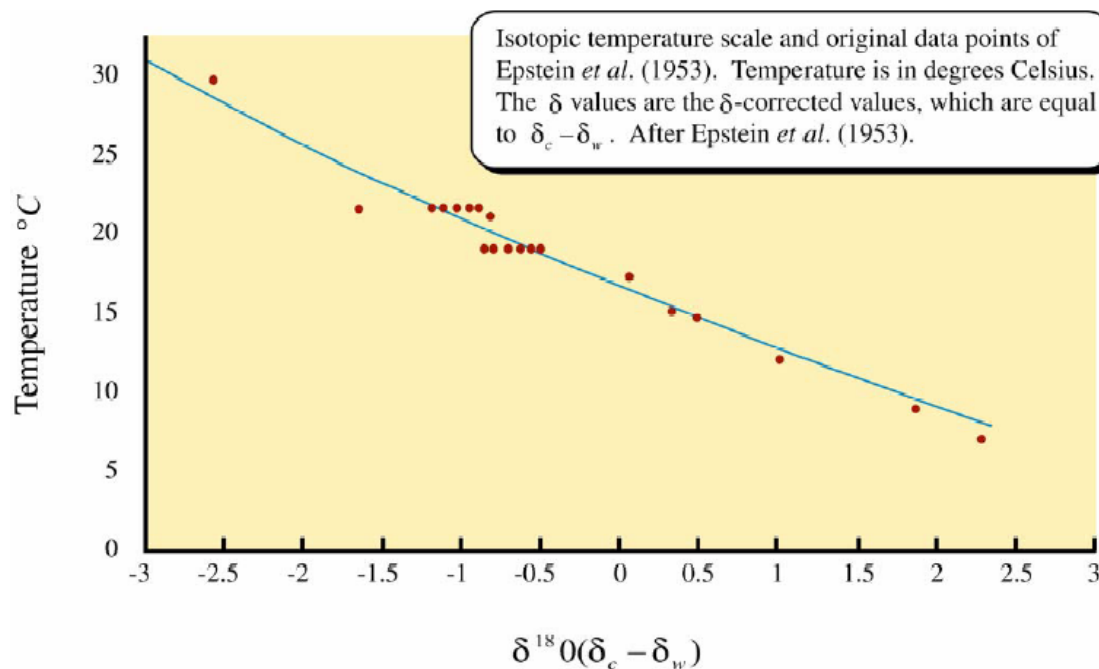
$$T^{\circ}\text{C} = 16.9 - 4.2(\delta_c - \delta_w) + 0.13(\delta_c - \delta_w)^2$$

Zavisnost $\alpha_{\text{kalcit-voda}}$ od temperature odredio O'Neil i dr. (1969)

$$10^3 \ln \alpha = 2.78(10^6 T^{-2}) - 2.89$$

Opaska:

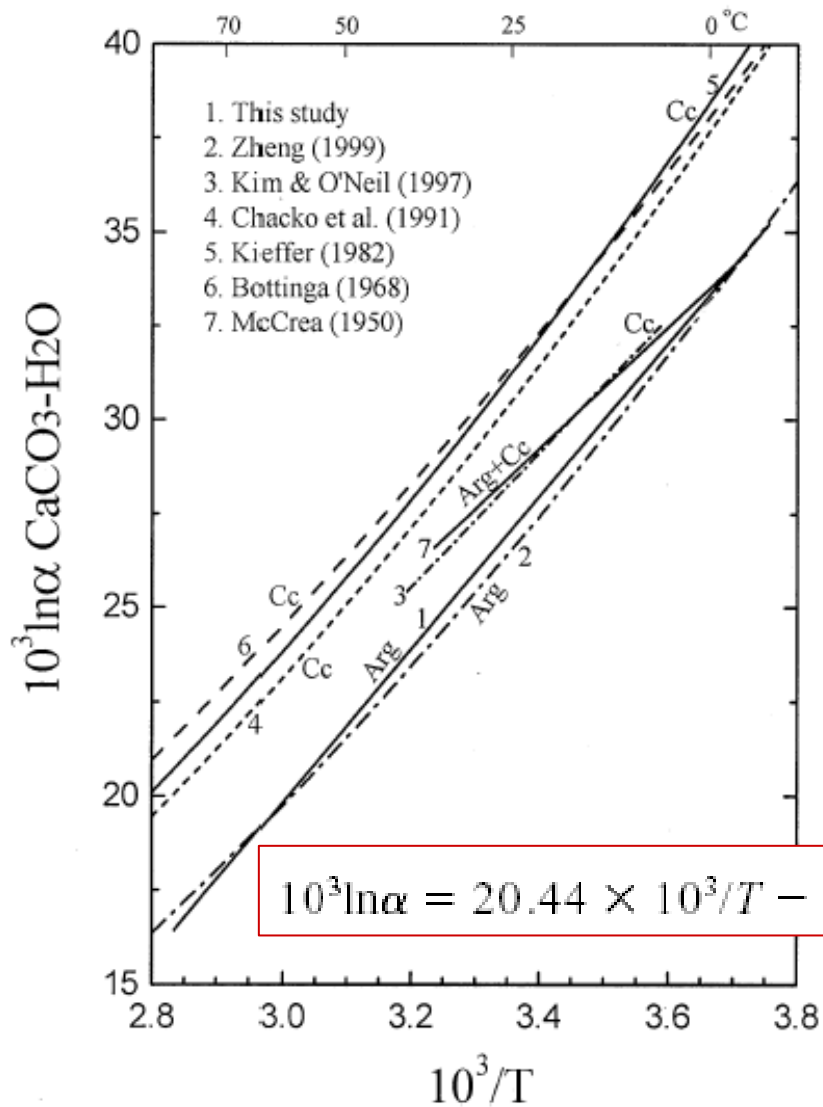
δ_c se računa prema PDB
 δ_w se računa prema SMOW
 δ_c izotopni sastav kalcita
 δ_w izotopni sastav vode
T u Kelvinima



Važno:

Da bi izračunali temperaturu mora iz izotopskog sastava karbonata treba znati izotopni sastav vode!!!

$\delta^{18}\text{O}$ u aragonitu



Notacija: $\Delta^{18}\text{O}_{\text{aragonit-voda}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{aragonit}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{voda}}$

Pitanje:

Zašto je α kod $\Delta^{18}\text{O}_{\text{aragonit-voda}}$ različit od $\Delta^{18}\text{O}_{\text{kalcit-voda}}$?

Koji je veći?

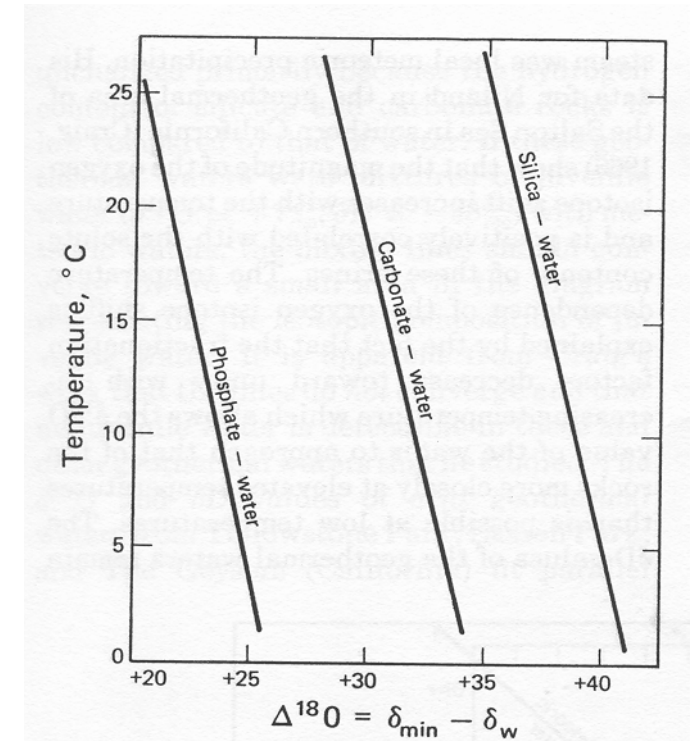
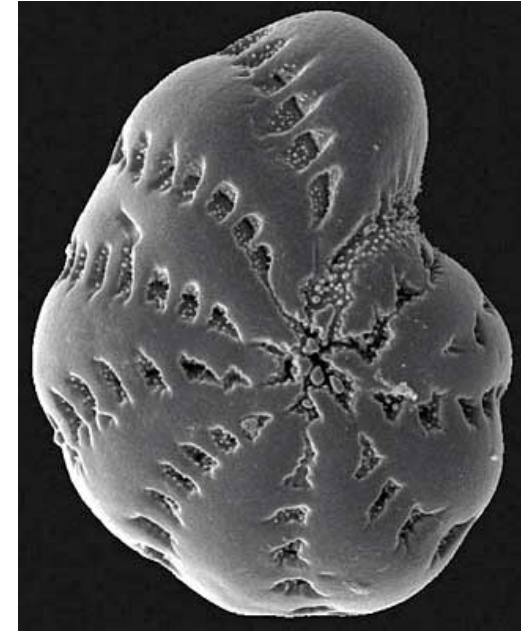


Aragonit

Fig. 6. Comparison of calculated oxygen isotope fractionations for the $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ systems by Bottinga (1968), Kieffer (1982), Chacko et al. (1991), and Zheng (1999) with the experimental data of McCrea (1950), Kim and O'Neil (1997), and this study.

Korisne opaske:

- Vrlo malo organizama precipitira karbonate u izotopnoj ravnoteži s okolnom vodom (vitalni efekat za određivanje temperature).
 - Kinetički efekti pretežu nad ravnotežnim.
 - Aragonit-kalcit dijagenetska transformacija vrlo česta.
 - Porast koncentracije karbonatnog iona u vodi smanjuje $\delta^{18}\text{O}$ u foraminiferama (eksperimentalni podaci).
 - Izotopni sastav vode se mijenja zbog različitih ekoloških i klimatskih čimbenika.
- $\Delta^{18}\text{O}_{\text{mineral-voda}}$ za marinske minerale zavisi o temperaturi sa stalnim koeficijentom pa su vrijednosti $\Delta^{18}\text{O}_{\text{minera 1 - mineral 2}}$ neupotrebjljive za računanje temperature.



Dubokomorski sedimenti

Utjecaj «veliĉine ledene kape» na polovima

Laki izotopi su izdvojeni iz oceana, vezani u ledenim kapama.

Pomak $\delta^{18}\text{O}$ (+1.5 ‰) zabilježen na marinskim karbonatima taloženim tijekom ledenog doba.

Rastući ledenjaci

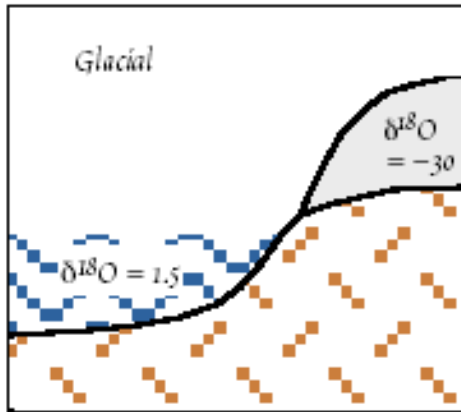
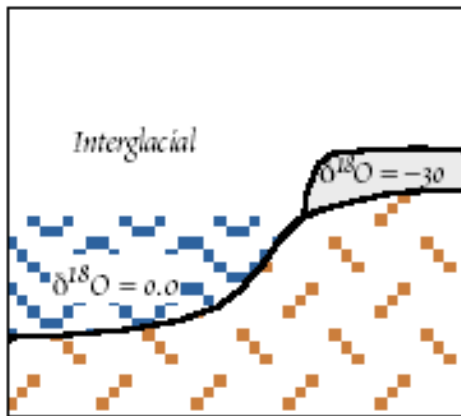
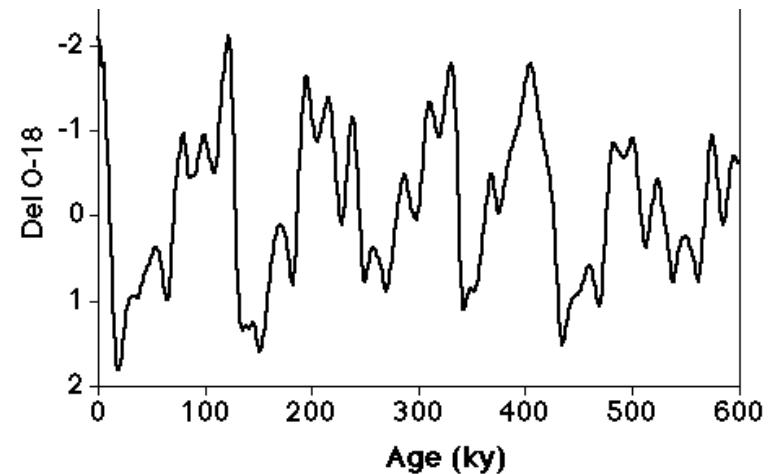


Figure 35.2. Cartoon illustrating how $\delta^{18}\text{O}$ of the ocean changes between glacial and interglacial periods.

dubokomorska foraminifera



SPECMAP – standardni bentiĉki $\delta^{18}\text{O}$ zapis, korišten za datiranje marinskih sedimenata nepoznate starosti

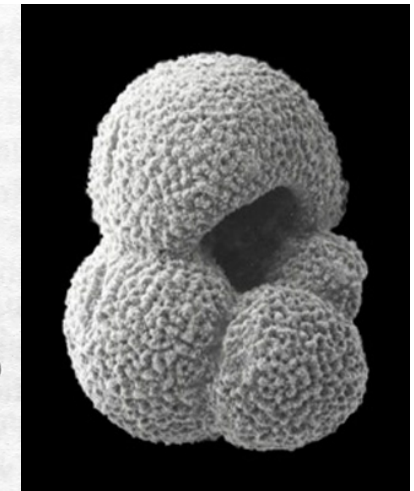
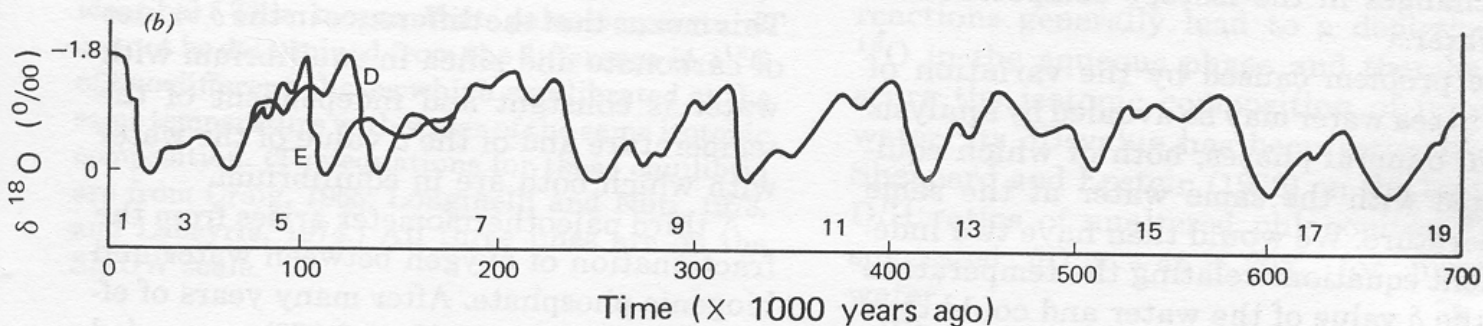
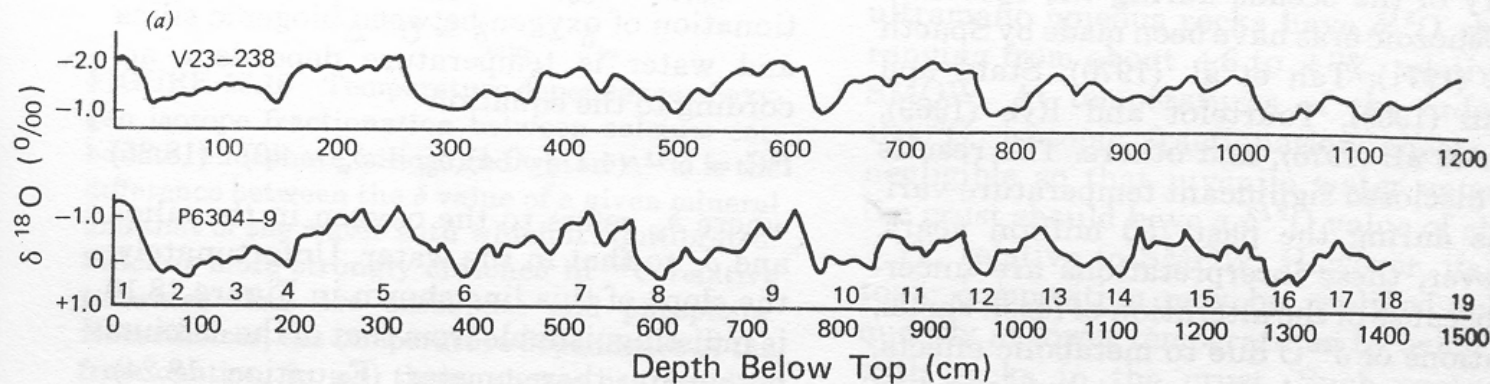


Dubokomorski sedimenti

Varijacije $\delta^{18}\text{O}$ (PDB standard) na foraminiferi *Globigerinoides sacculifera* iz dubokomorske bušotine V28-238 (zapadni ekvatorijalni Pacifik, Emiliani i Shackleton, 1974).

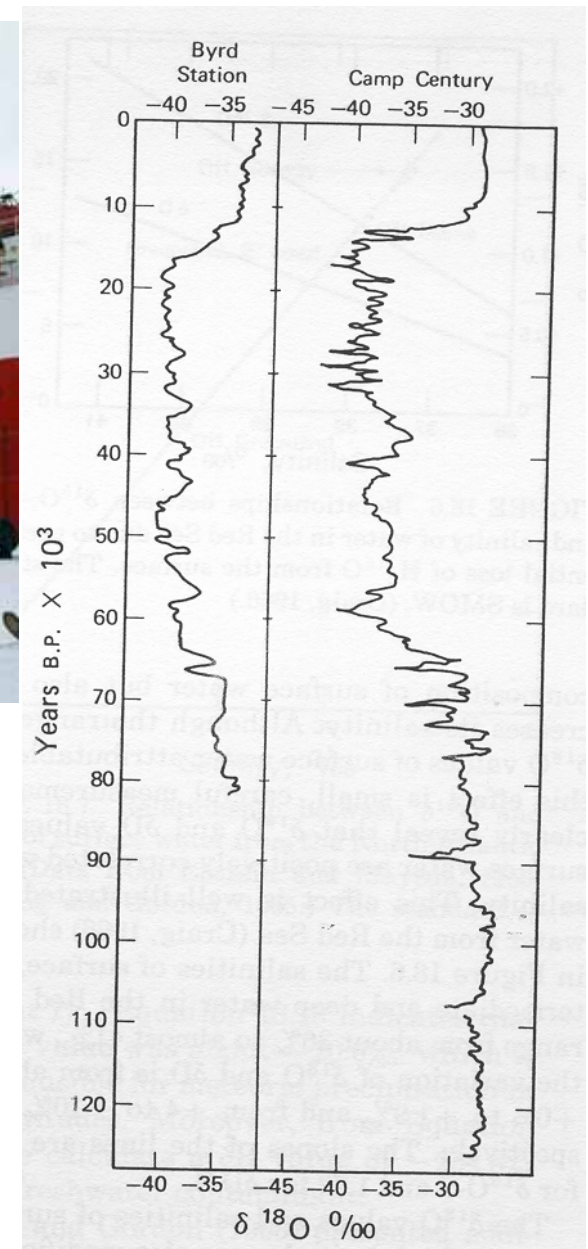
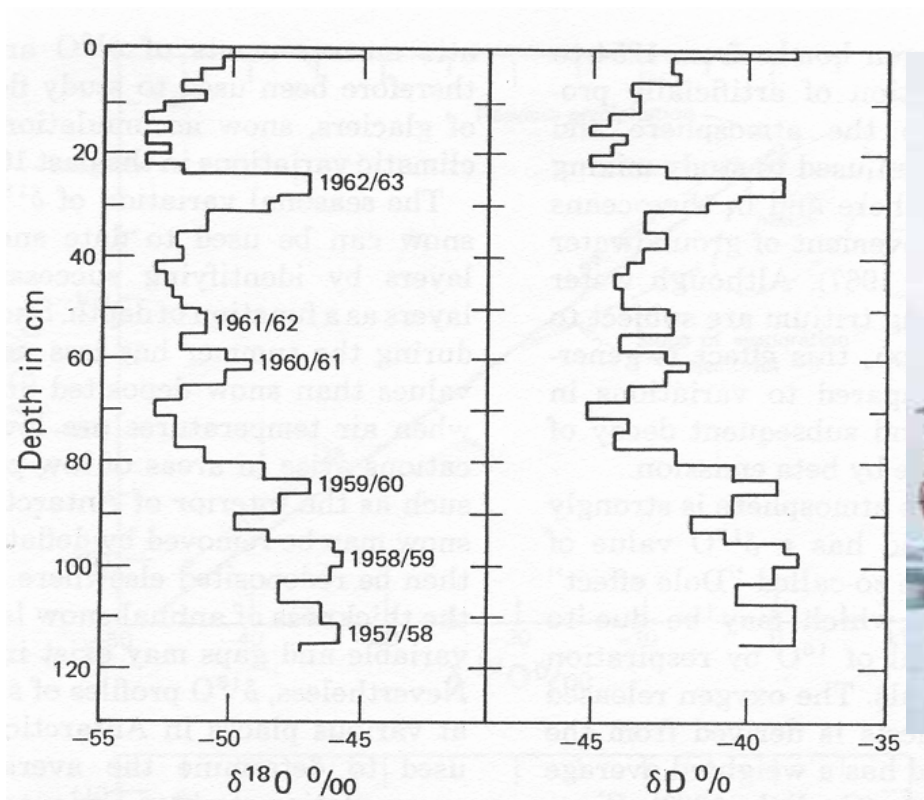
a) Varijacije izotopa kisika pokazuju promjene temperature u Pleistocenu.

b) Vremenska skala upotrebljiva za datiranje sedimenata nepoznate starosti na osnovi varijacije izotopa kisika.



Globigerina

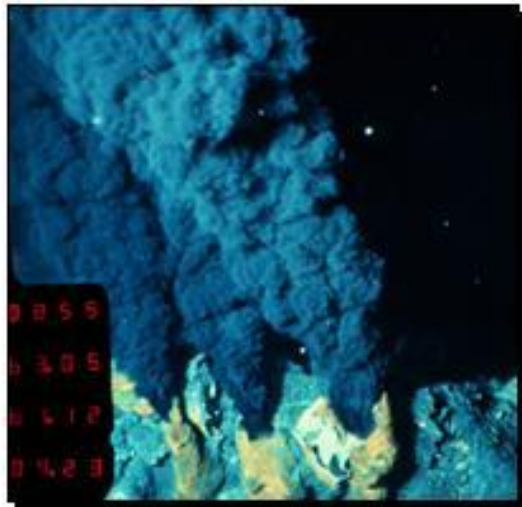
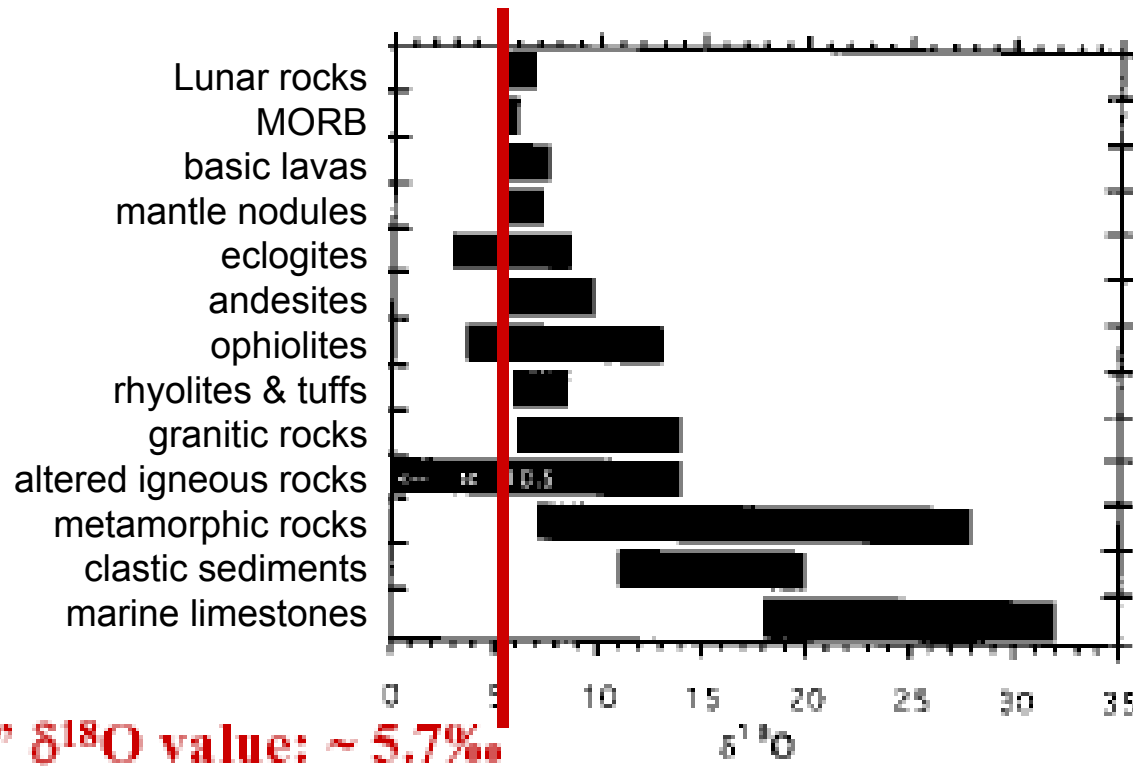
Ježgre u ledenim kapama



Sezonske varijacije $\delta^{18}\text{O}$ i δD u snijegu i ledu na Južnom polu, pikovi registriraju padaline povezane s australskim ljetom.

Varijacije $\delta^{18}\text{O}$ u ledenoj kapi kod istraživačkih stanica Byrd Station (Antarktik) i Camp Century (Greenland). Negativnije vrijednosti se podudaraju s hladnijom klimom između 12 000 i 70 000 god. pr.d.

Litosfera



Principi geotermometrije

Frakcionacija izotopa kisika i vodika u mineralima stijena i ruda može poslužiti kao geotermometri ako su zadovoljeni uvjeti:

- Minerali moraju nastati u na istom mjestu i u isto vrijeme, u ravnoteži
- Nema promjena sastava nakon kristalizacije
- Frakcioni faktor i T-zavisnost poznati eksperimentalno

Opaska: Koristeći različite mineralne parove postićemo uvjerljivije proračune temperature – tj. konkordantne

Za minerale m i n :

$$1000 \ln \alpha_{m-n} = \frac{a * 10^6}{T^2} + b \quad \begin{matrix} T \text{ u} \\ \text{Kelvin} \end{matrix}$$

Opći oblik geotermometrijske jednadžbe frakcioniranja

$$1000 \ln \alpha_{\text{calcite-water}} = \frac{2.78 * 10^6}{T^2} - 2.89$$

Praktična konverzija

$$1000 \ln \alpha_{m-n} = \Delta_{m-n} = \delta_m - \delta_n$$

Zavisnost frakcionacije o **TEMPERATURI** kod različitih mineralnih parova

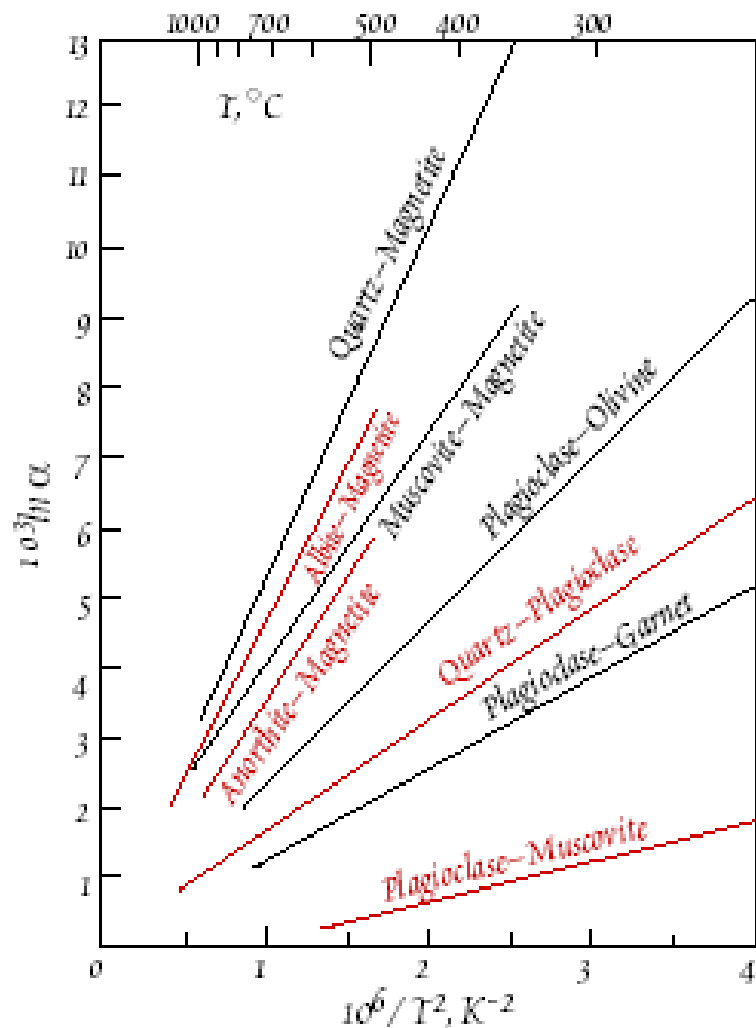


Figure 9.6. Oxygen isotope fractionation for several mineral pairs as a function of temperature.

Izotopna frakcionacija kisika za različite mineralne parove kao funkcija temperature.

Opaska: Najveća frakcionacija je između kvarca i magnetita

Općenito:

$\delta^{18}\text{O}$ viši u silikatima bez OH skupine ili u oksidima.

Pitanje:

Kako odrediti nepoznati nagib kvarc-muskovit iz raspoloživih podataka mineralnih parova?

Kvarc, kalcit i klorit precipitirani su iz hidrotermalnog kanala.

Kako odrediti temperaturu ako je nepoznat sastav morske vode?

Tablica T-zavisnih frakcionacija, mineral – voda sustav



Table 25.1 Temperature variation of isotope fractionation factors for mineral–water systems

<i>Mineral</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>Temperature Range (°C)</i>	<i>Remarks</i>
<i>Compilation by Friedman and O'Neil (1977)</i>				
CaCO ₃	2.78	−2.89	0 to 500	experimental
SrCO ₃	2.69	−3.24	0 to 500	experimental
BaCO ₃	2.57	−4.23	0 to 500	experimental
Dolomite	3.20	−1.50	300 to 510	composite
Anhydrite	3.88	−2.90	100 to 575	experimental
Dissolved SO ₄ [−]	3.25	−5.10	70 to 350	experimental
Dissolved SO ₄ [−]	2.88	−3.60	110 to 200	experimental
BaSO ₄	3.0	−6.79	180 to 350	experimental
Quartz	3.38	−2.90	200 to 500	experimental
Quartz	2.51	−1.46	500 to 750	experimental

Tablica T-zavisnih frakcionacija, mineral – mineral



kvarc-kalcit



kvarc-magnetit

Table 25.2 Geothermometry equations based on fractionation of oxygen isotopes between mineral pairs

<i>Mineral</i>	<i>A^a</i>	<i>B</i>	<i>Temperature Range, °C</i>	<i>Reference</i>
Quartz-albite	0.50	0	400 to 800	1
Quartz-jadeite	1.09	0	400 to 800	1
Quartz-anorthite	1.59	0	400 to 800	1
Quartz-diopside	2.08	0	400 to 800	1
Quartz-wollastonite	2.20	0	400 to 800	1
Quartz-magnetite	6.11	0	400 to 800	1
Quartz-magnetite	7.8 ± 0.4	0	600	2
Quartz-magnetite	6.1 ± 0.2	0	800	2

Primjer

Kvarc, kalcit i klorit su precipitirani u hidrotermalnoj žili.

Measured $\delta^{18}\text{O}$:

Kvarc: 5.1‰ SMOW

Kalcit: 3.8‰ SMOW

Klorit: -1.5‰ SMOW

*Zašto kvarc ima najviši $\delta^{18}\text{O}$, a klorit najniži?
I zašto je kvarc 5.1‰ teži od SMOW?*

$$10^3 \ln \alpha_w^{qtz} = \frac{3.38 \times 10^6}{T^2} - 3.40 \approx \Delta_w^{qtz} = \delta^{18}\text{O}_{qtz} - \delta^{18}\text{O}_w$$
$$10^3 \ln \alpha_w^{cc} = \frac{2.78 \times 10^6}{T^2} - 2.89 \approx \Delta_w^{cc} = \delta^{18}\text{O}_{cc} - \delta^{18}\text{O}_w$$
$$10^3 \ln \alpha_w^{chl} = \frac{1.56 \times 10^6}{T^2} - 4.70 \approx \Delta_w^{chl} = \delta^{18}\text{O}_{chl} - \delta^{18}\text{O}_w$$

Da li su ovi minerali precipitirani pri istoj temperaturi?

Kako biste riješili taj problem?

Kisik u magmatskim stijenama

Razni minerali razna sposobnost vezanja ^{18}O .

Opadajuća tendencija:

Kvarc, dolomit, K-feldspat, kalcit, neutralni plagioklasi, muskovit, anortit, piroksen, hornblenda, olivin granat, biotit, klorit, ilmenit, magnetit

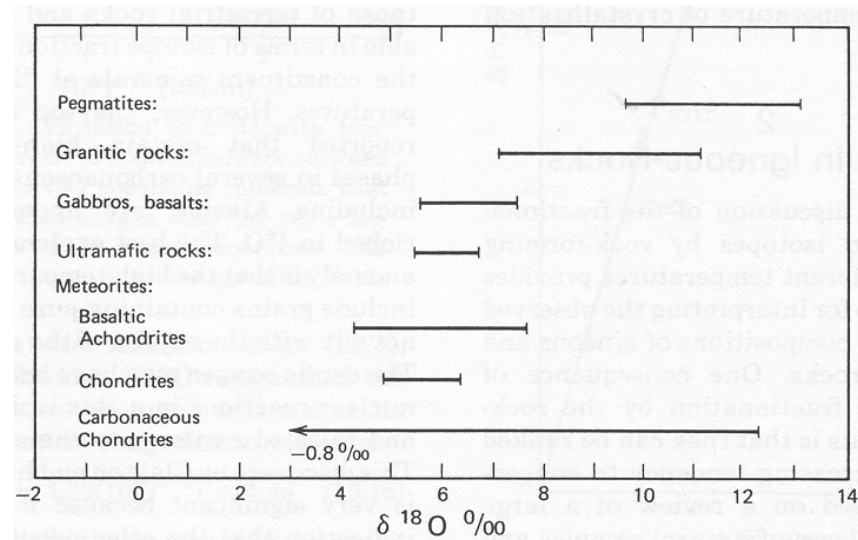
Opadanje jačine veze:

Si-O-Si

Si-O-Mg

Si-O-Fe

Si-O-Al



Zaključak:

Ultrabazične stijene → kisele stijene, porast SiO_2 – porast $\delta^{18}\text{O}$

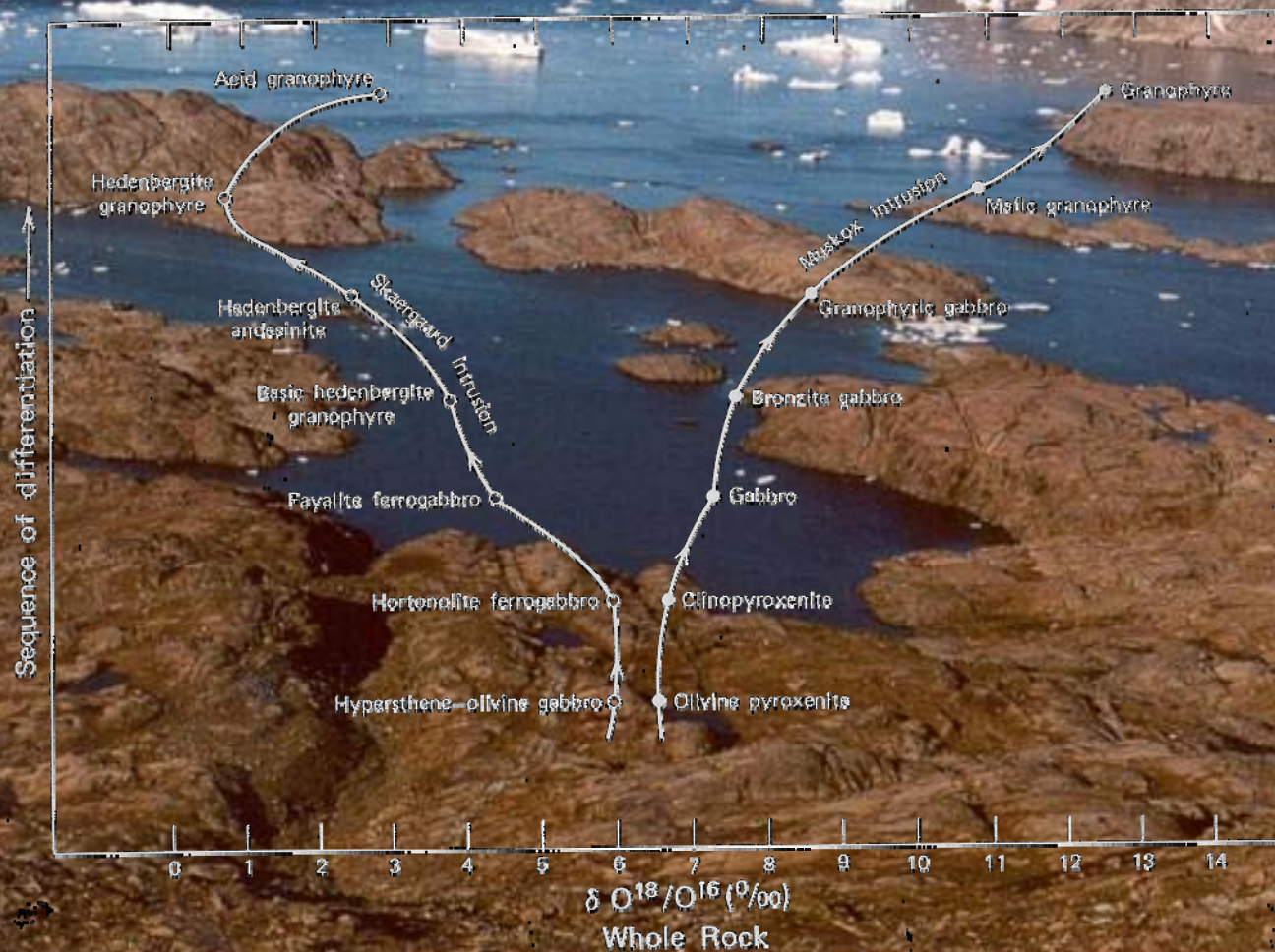
Odstupanja zavise o:

1. Temperaturi kristalizacije
2. Efektima frakcione kristalizacije
3. Rekristalizacije na subsolidus T
4. Interakciji s vodenim otopinama (hidrotermalna aktivnost)

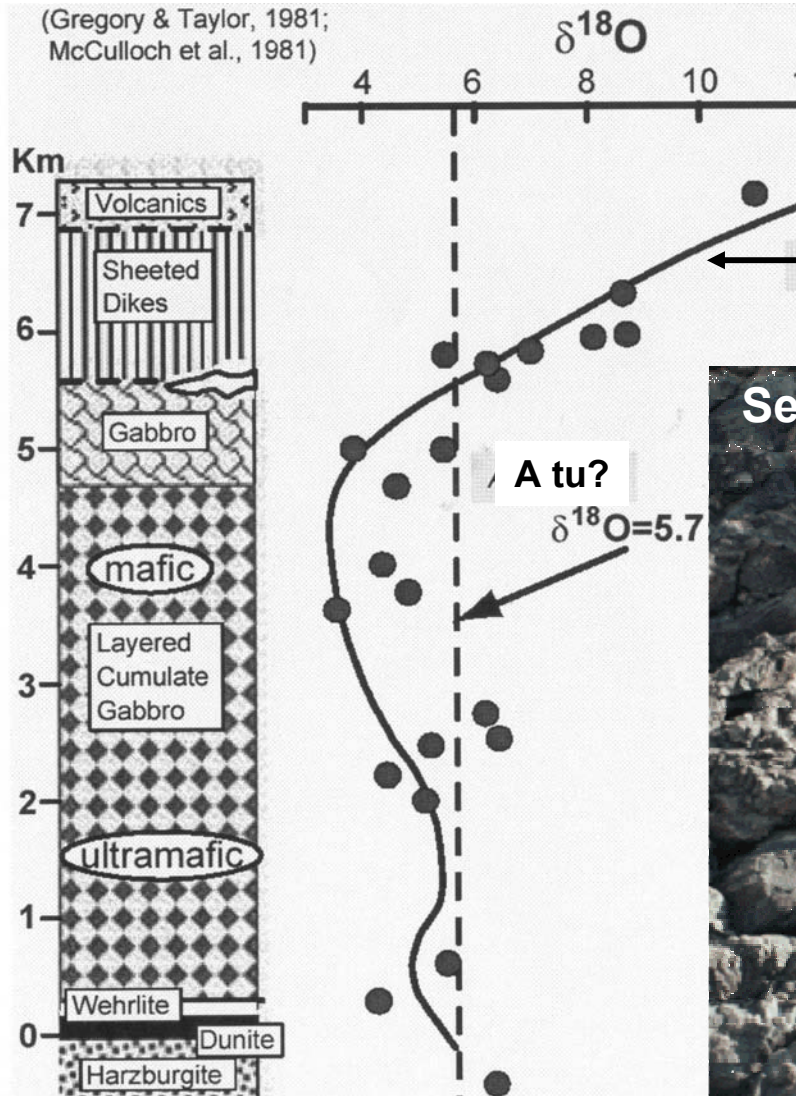
Varijacija $\delta^{18}\text{O}$ u Skaergard intruziji (istočni Greenland) i Muskox intruzije u Northwest Territory Kanada.

1. Skaergard intruzija; kristalizacija pod utjecajem asimilacije okolnih stijena, i reakcije s meteorskom vodom.

2. Muskox intruzija; normalna frakcionacija

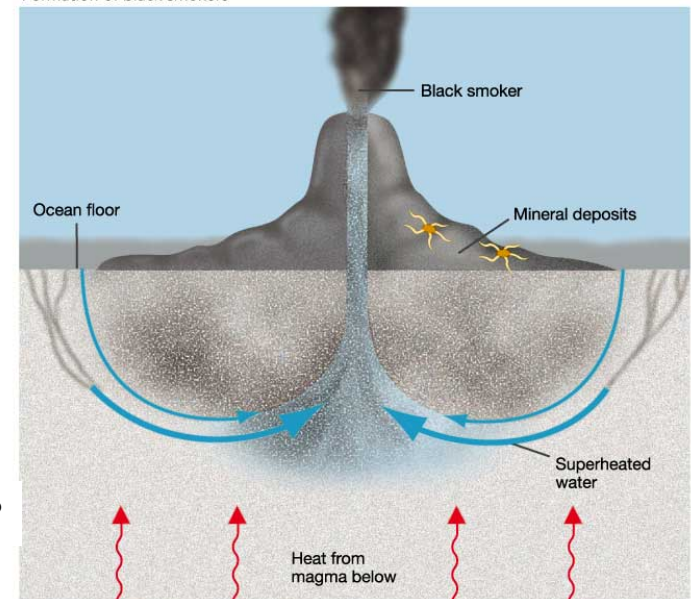


Semail ofioliti



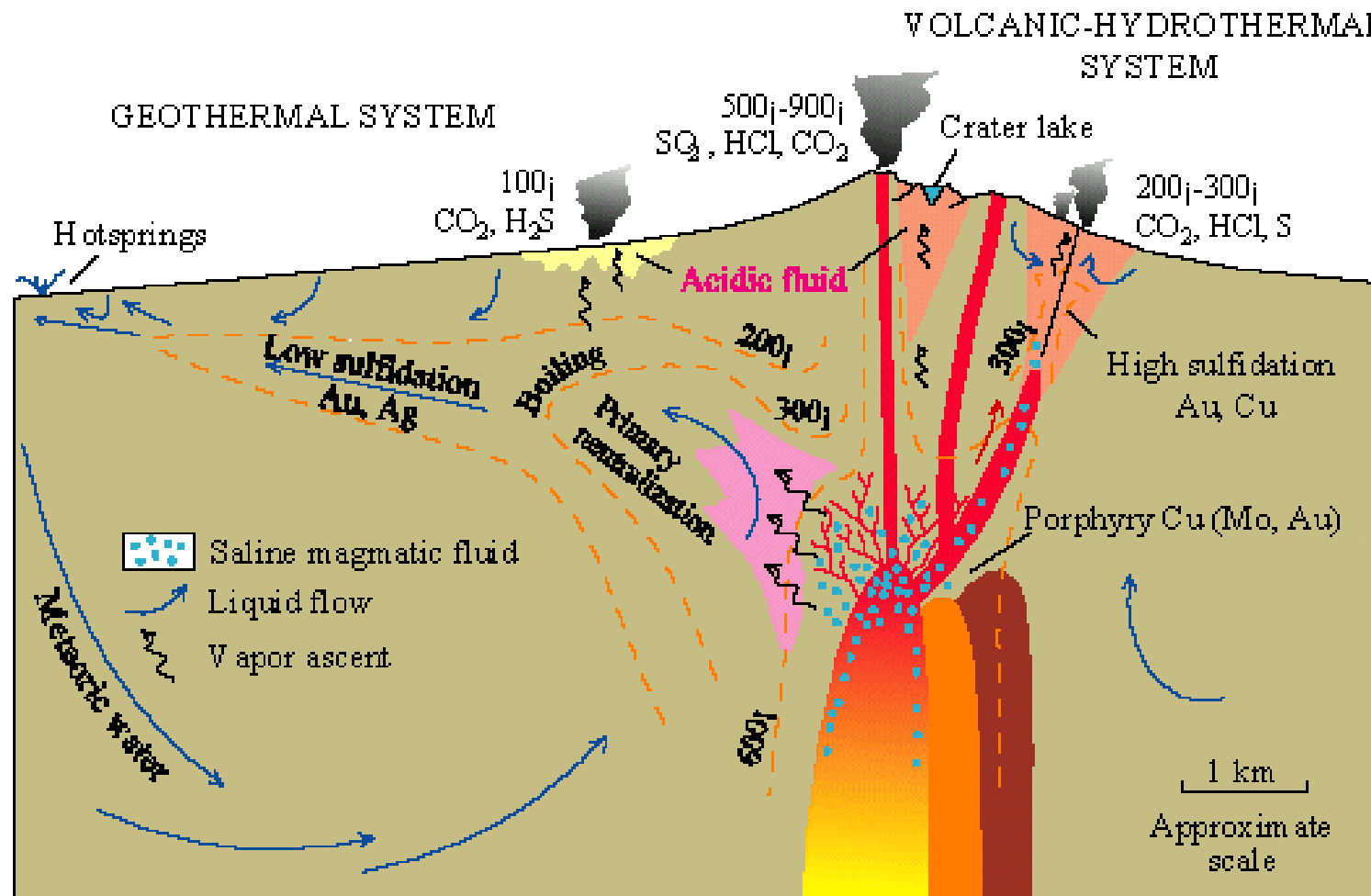
Što se događa ovdje?

Formation of black smokers



Primjeri iz stvarnog svijeta

Kisik u hidrotermalnim rudnim ležištima



Porijeklo hidrotermalne vode:

1. meteorska voda (hladna)
2. magmatska voda (vruća)

Primjeri iz stvarnog svijeta

Kisik u hidrotermalnim rudnim ležištima

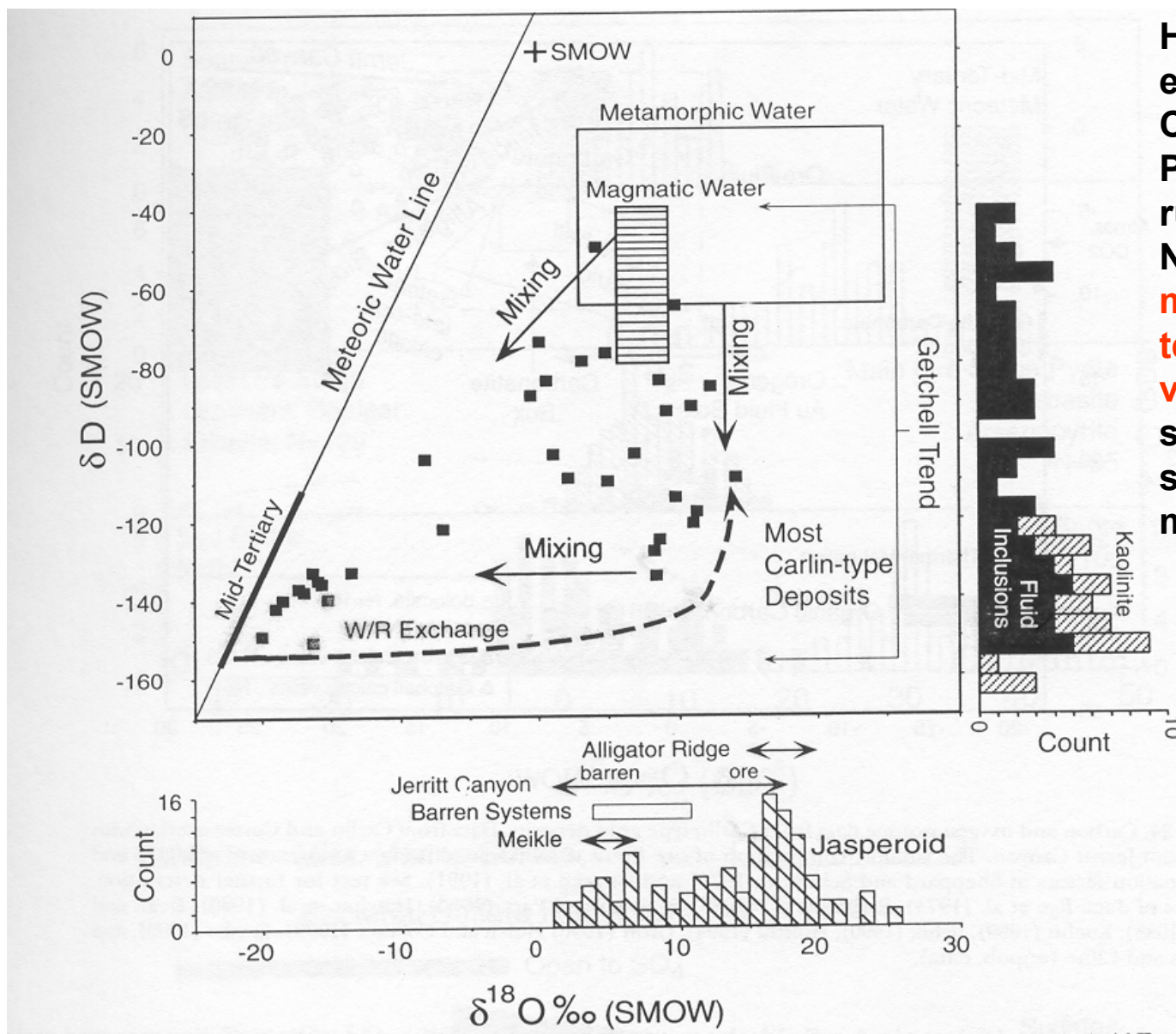
Recentno stvaranje epitermalnog rudnog ležišta



Wairakei, Novi Zeland

Primjeri iz stvarnog svijeta

Kisik u hidrotermalnim rudnim ležištima



H- i O-izotopni podatci u epitermalnom Au-ležištu Carlin. Podatci ukazuju da su rudotvorni vrući fluidi Nastali miješanjem magmatske vode s terciarnom meteorskom vodom, a dio vode duguje svoj sastav reakciji sa stijenama domaćinima Au-mineralizacije

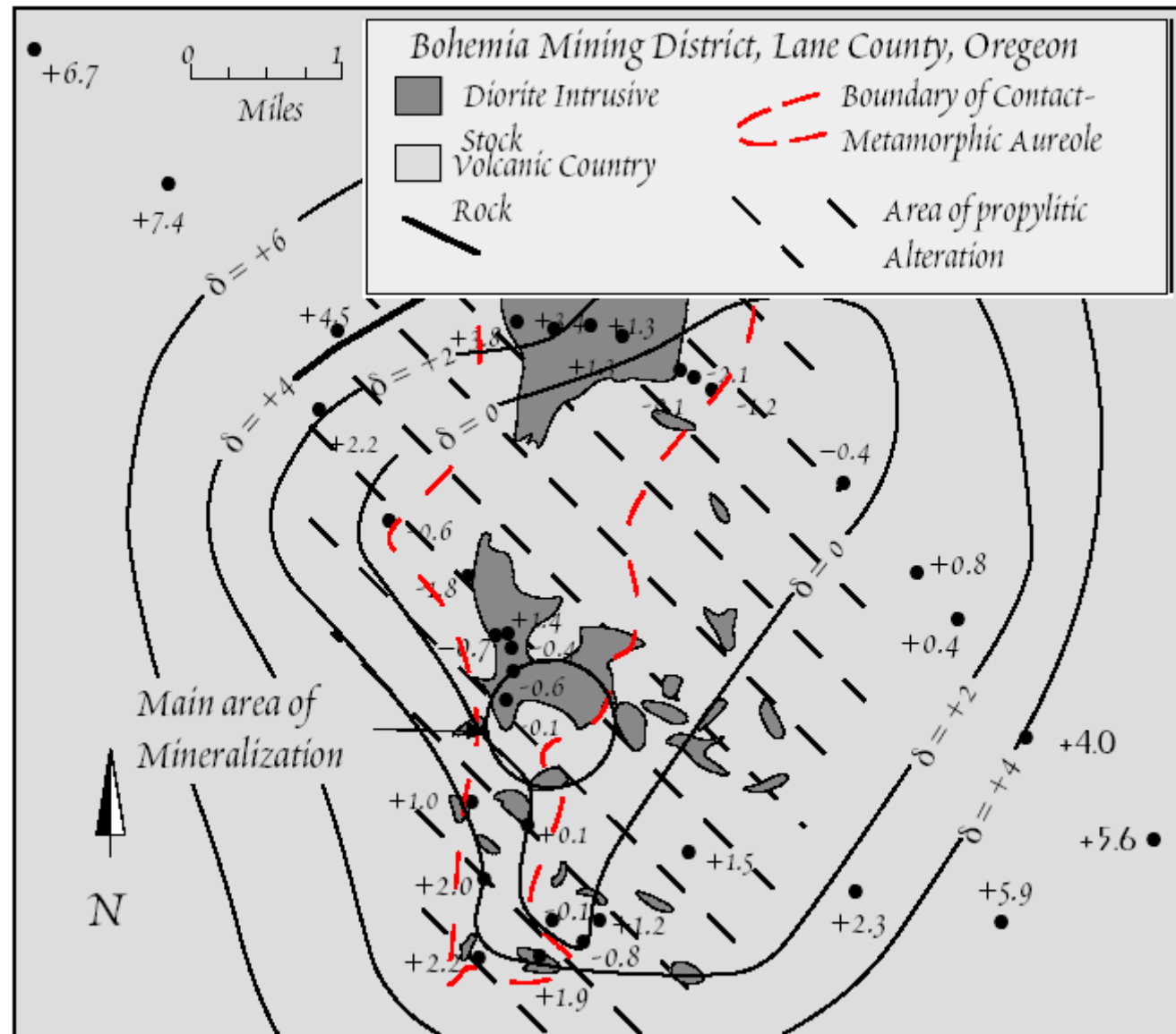
Au-ležište Carlin, Nevada



Bohemia Au-rudno ležište, Oregon

Tercijarna intruzija diorita izazvala hidrotermalnu aktivnost.

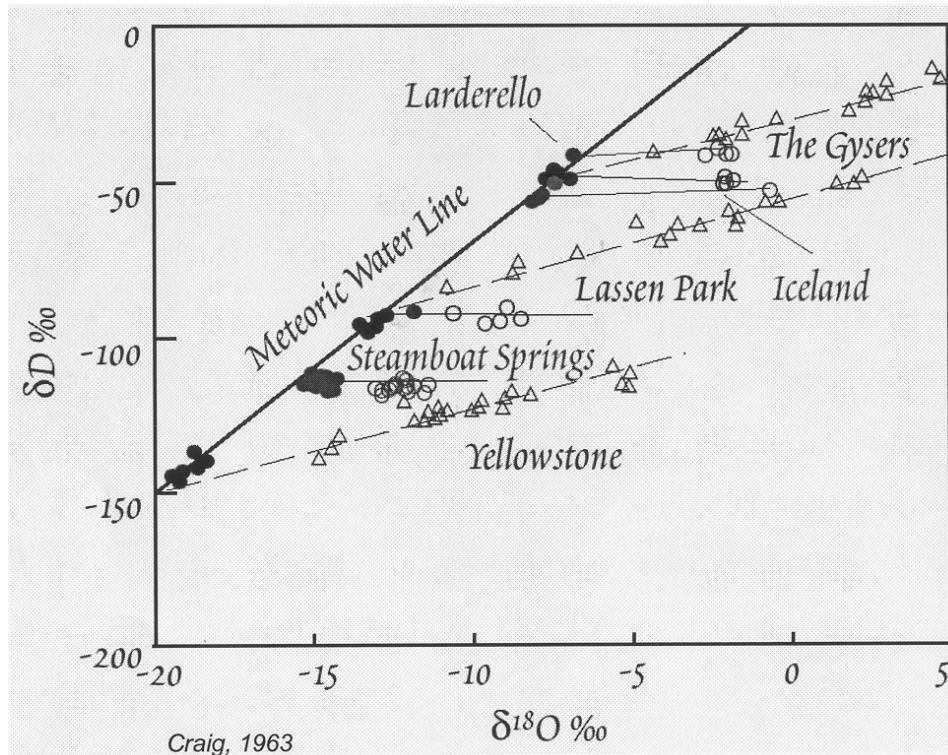
Rezultat su hidrotermalne alteracije stijena. Izotopi kisika ukazuju na razmjenu izotopa stijena-meteorska voda.



Varijacije $\delta^{18}\text{O}$ u Bohemia rudnom području, Oregon. Izolinije pokazuju istu vrijednost O-izotopa u stijenama

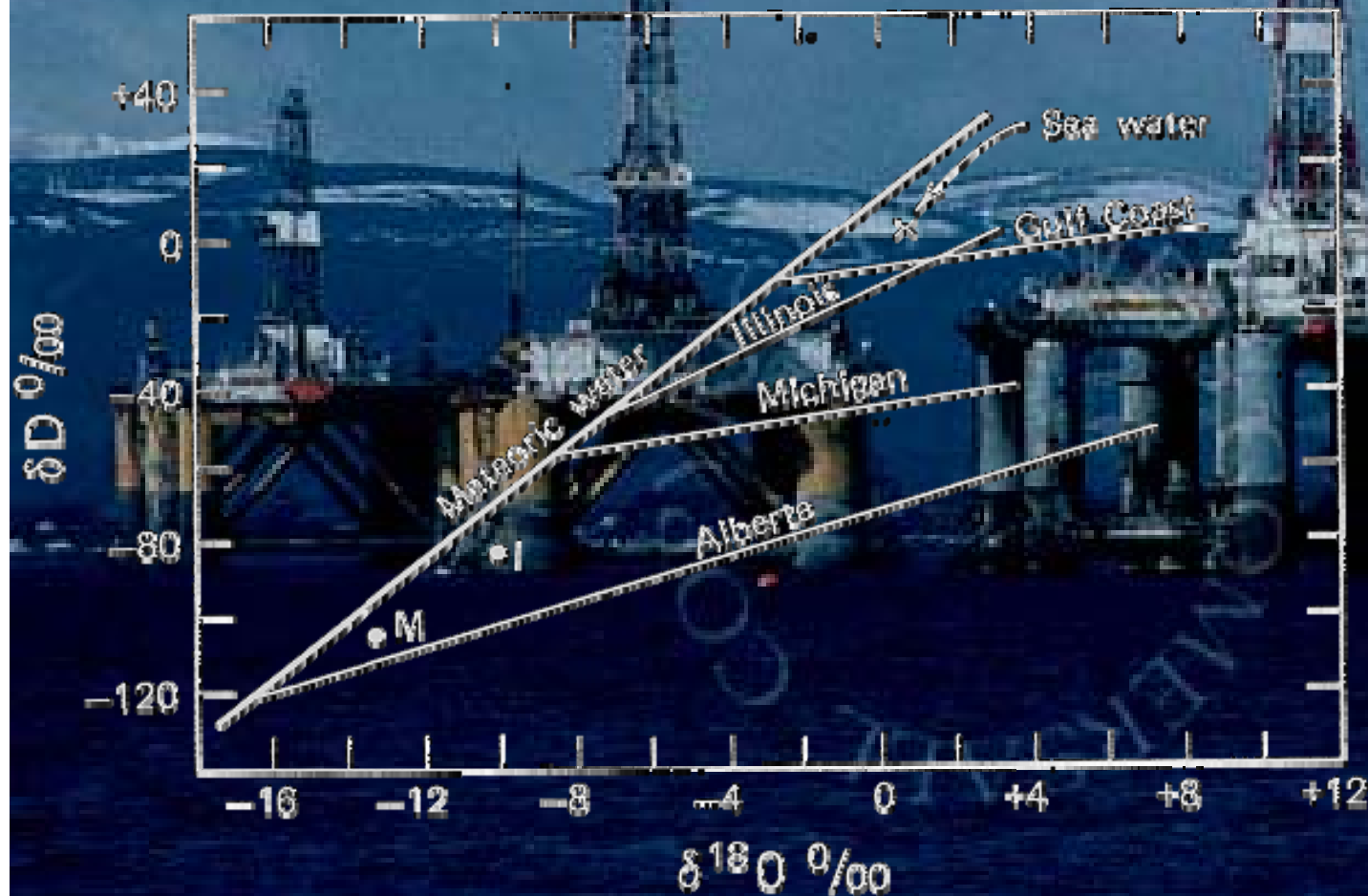
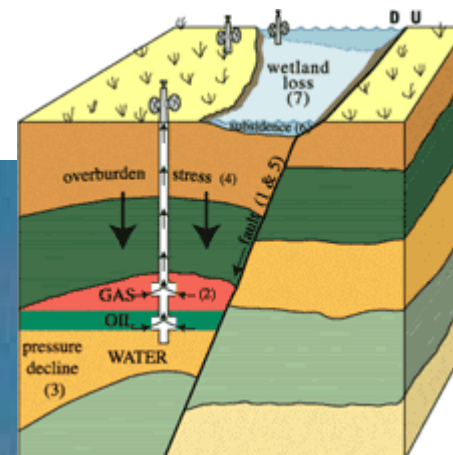
Geotermalne vode

δD i $\delta^{18}O$ vruće vode i pare u geotermalnim Područjima. Primjeri pokazuju pomak O-izotopa zbog re-ekvilibriranja kisika u vodi i kisika u karbonatnim i silikatnim stijenama. Veličina pomaka zavisi o $\delta^{18}O$ stijena i Vremenu zadržavanja vode u rezervoaru



Naftne vode iz marinskih sedimenata

Izotopni podatci isključuju marinsko porijeklo naftnih voda (slanica, *brines*). Linije ukazuju na meteorsko porijeklo pleistocenske starosti.



Kisik i vodik u sedimentnim stijenama

Trošenje stijena i postanak minerala glina
Odnos δD i u $\delta^{18}O$ u mineralima glina nastalim na površini Zemlje.

- Jasna ravnoteža između meteorske vode i minerala glina.
- Linije sastava izotopskog sastava glina paralelne s meteorskom linijom vode (MLV).
- Gline nastale iz hidrotermalne vode približavaju se MLV (viša temperatura niži frakcioni faktor).
- Niži-viši položaj ukazuje na klimatske uvjete formiranja glina.



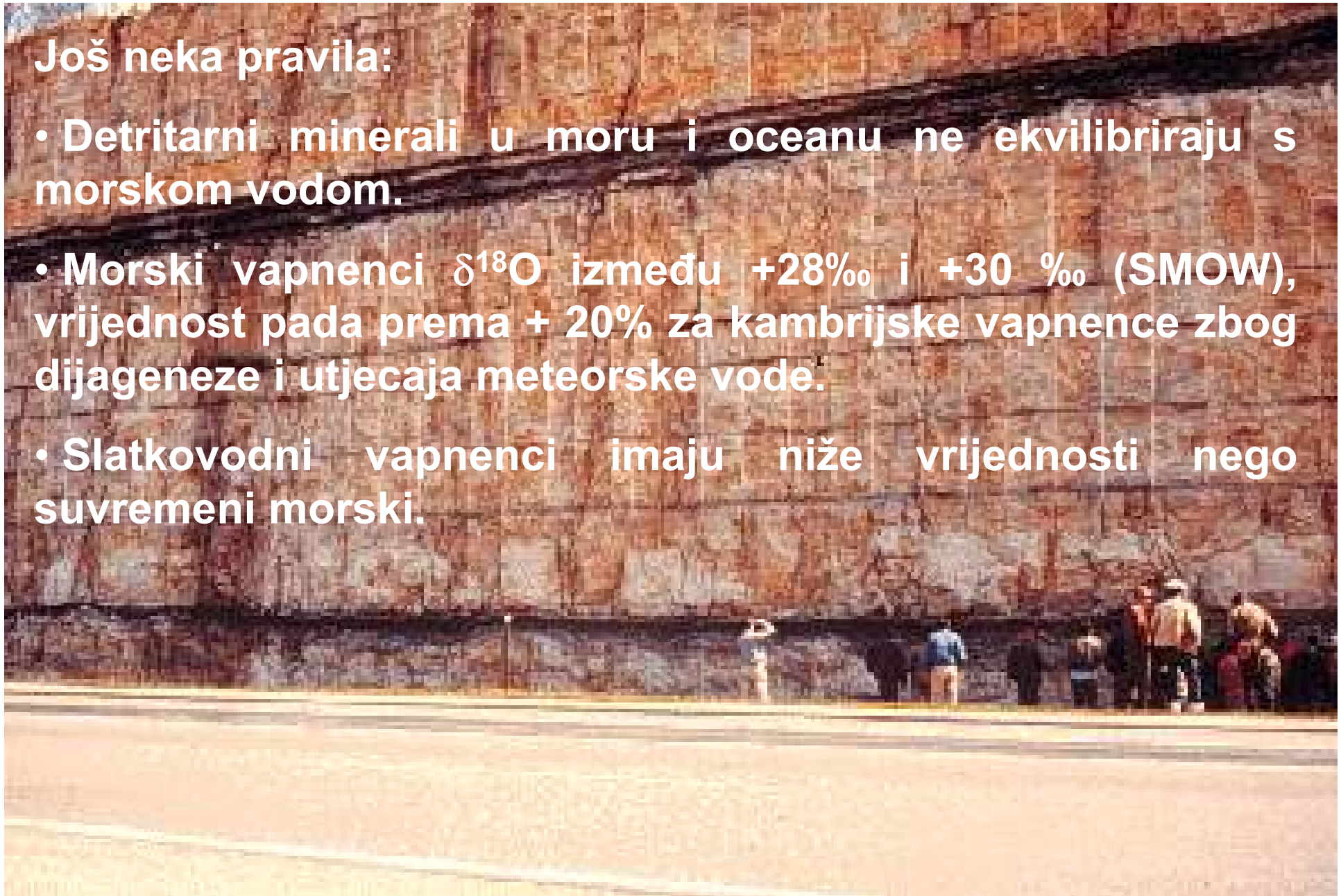
Kaolinitizirani granit

Cornwall, Engleska

Kisik i vodik u sedimentnim stijenama

Još neka pravila:

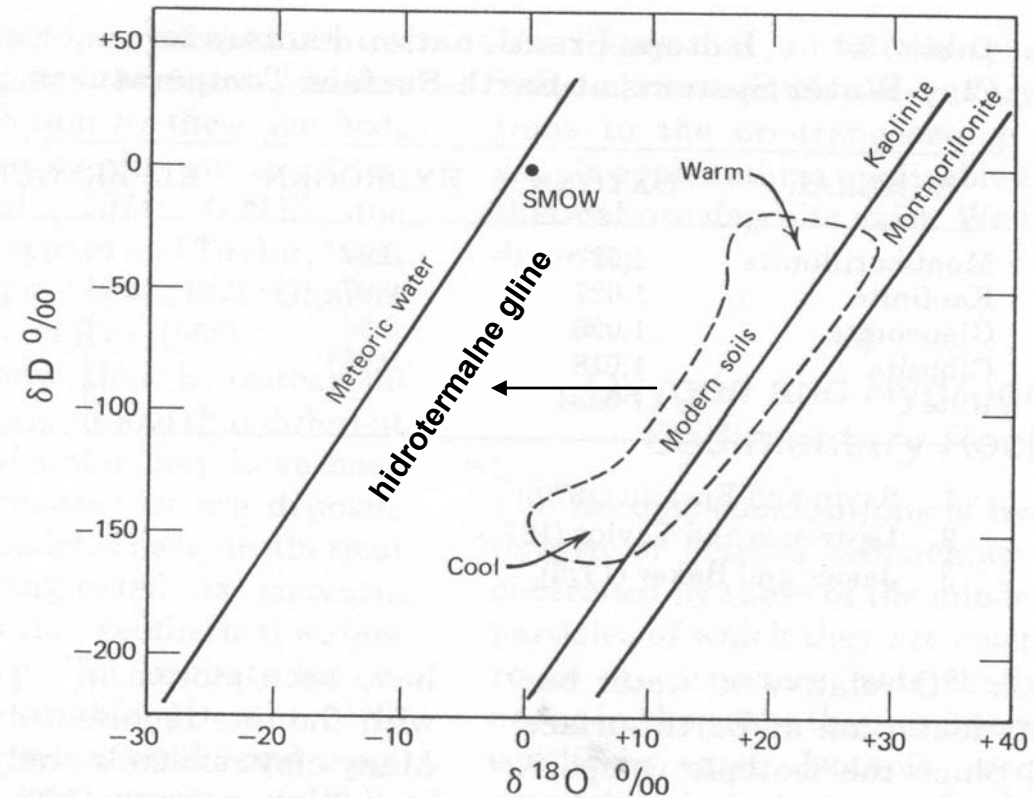
- Detritarni minerali u moru i oceanu ne ekvilibriraju s morskom vodom.
- Morski vapnenci $\delta^{18}\text{O}$ između +28‰ i +30 ‰ (SMOW), vrijednost pada prema +20‰ za kambrijske vapnence zbog dijageneze i utjecaja meteorske vode.
- Slatkovodni vapnenci imaju niže vrijednosti nego suvremeni morski.



Kisik i vodik u sedimentnim stijenama

- Jednadžbe sastava minerala glina:
Montmorilonit; $\delta D = 7.3 \times \delta^{18}O - 260$
Kaolinit; $\delta D = 7.5 \times \delta^{18}O - 220$
Glaukonit; $\delta D = 7.3 \times \delta^{18}O - 260$

Sastav izvorne stijene ne utječe na izotopni sastav glina!!!



Kisik u metamorfnim stijenama

•Minerali tijekom metamorfizma re-ekvilibriraju s porastom temperature i sastavom fluida.

Prosječan biotit, granat, staurolit, silimanit, i temperatura za pojedine stupnjeve metamorfiza.

$$1000 \ln \Delta^{18}\text{O}_{\text{kvarc} - \text{mineral}} = 4.32 (10^6 T^{-2}) + 1.45 \text{ za } T = 500\text{-}750^\circ\text{C}$$

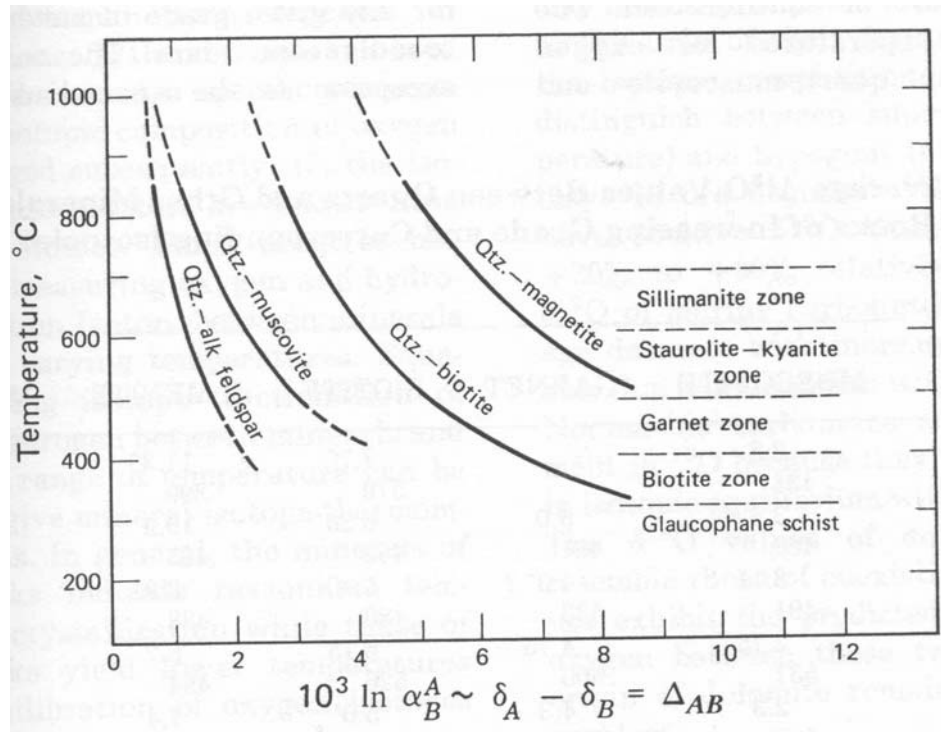
$$1000 \ln \Delta^{18}\text{O}_{\text{kvarc} - \text{mineral}} = 5.20 (10^6 T^{-2}) \text{ za } T = 200\text{-}500^\circ\text{C}$$

METAMORPHIC ZONE	MUSCOVITE	GARNET	BIOTITE	ILMENITE	MAGNETITE
Biotite	3.8	—	7.75	11.35	—
Temp. °C	434		379	399	
Garnet	3.4	5.0	6.25	10.5	10.9
Temp. °C	469	481	452	425	442
Staurol.-kyanite	3.17	4.37?	5.80	8.83	9.8
Temp. °C	491	533	480	488	481
Staurol.-silliman.	2.75	4.75	5.15	8.7	9.3
Temp. °C	537	500	526	494	501
Sillimanite	2.3	4.3	5.0 ^a	7.4	9.1
Temp. °C	598	540	538	559	510
Orthocl.-silliman.	—	3.4	4.3	6.8	—
Temp. °C		641	601	595	

^a Omitted value for AH243.

From Garlick and Epstein, 1967, Figure 19.1.

Kisik u metamorfnim stijenama



- Hlađenjem nastupa novo uravnotežavanje – «glavni problem» kod određivanja maksimalne temperature metamorfizma.

