

Rb-Sr метод



$$\lambda = 1.42 \cdot 10^{-11} \text{ год}^{-1} \quad T_{1/2} = 48.81 \text{ млрд.лет}$$

ИЗОТОП	Масса, у.е.		ат%%
${}^{88}\text{Sr}$	87.9056	${}^{88}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr} = 8.37521$	82.582
${}^{87}\text{Sr}$	86.9089	${}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr} = 0.710$	7.001
${}^{86}\text{Sr}$	85.9093		9.860
${}^{84}\text{Sr}$	83.9134	${}^{84}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr} = 0.05648$	0.557
	87.617		
${}^{85}\text{Rb}$	84.9118	${}^{85}\text{Rb}/{}^{87}\text{Rb} = 2.59265$	72.165
${}^{87}\text{Rb}$	86.9092		27.835
	85.468		

- Davis D.W., Gray J., Cumming G.L., Baadsgaard H. Determination of the ${}^{87}\text{Rb}$ decay constant. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1977. 41: 1745-1749.

- Вопрос: сколько накопилось ^{87}Sr за 19 лет в 20 г RbClO_4 ?
- Каково содержание Sr в RbClO_4 ?

$$20 \text{ г } \text{RbClO}_4 \rightarrow 20 \frac{85.47}{85.47 + 35.453 + 4 \cdot 16.00} = 9.24 \text{ г } \text{Rb}$$

$$9.24 \text{ г } \text{Rb} \rightarrow 9.24 / 85.468 \cdot 0.27835 = 0.0301 \text{ mol } ^{87}\text{Rb}$$

$$^{87}\text{Sr} = ^{87}\text{Rb} \cdot \lambda \cdot 19 = 8.12 \cdot 10^{-12} \text{ mol } ^{87}\text{Sr} \rightarrow 0.706 \text{ нг } ^{87}\text{Sr}$$

$$[^{87}\text{Sr}] = 0.0353 \text{ нг / г}$$

$$D_{rad} = N \cdot [\exp(\lambda \cdot t) - 1]$$

$${}^{87}\text{Sr}_{rad} = {}^{87}\text{Rb} \cdot [\exp(\lambda \cdot t) - 1]$$

$${}^{87}\text{Sr} = {}^{87}\text{Sr}_0 + {}^{87}\text{Rb} \cdot [\exp(\lambda \cdot t) - 1]$$

$$\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} = \left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)_0 + \frac{{}^{87}\text{Rb}}{{}^{86}\text{Sr}} \cdot [\exp(\lambda \cdot t) - 1]$$

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left[\frac{\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} - \left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)_0}{\frac{{}^{87}\text{Rb}}{{}^{86}\text{Sr}}} + 1 \right]$$

Рассчитать значения возраста при двух принятых величинах начального изотопного отношения стронция:

$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	T, млн. лет	Δ , %
0.705	500	4.2676	500	-0.28%
0.715	500	4.2676	498.6	
0.705	5.0	0.7406	500	-28.0%
0.715	5.0	0.7406	360.0	

$$\left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)_{S1} = \left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)_0 + \left(\frac{{}^{87}\text{Rb}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)_{S1} \cdot [\exp(\lambda \cdot t) - 1]$$

$$\left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)_{S2} = \left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)_0 + \left(\frac{{}^{87}\text{Rb}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)_{S2} \cdot [\exp(\lambda \cdot t) - 1]$$

$$\left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)_{S1} - \left(\frac{{}^{87}\text{Rb}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)_{S1} \cdot [\exp(\lambda \cdot t) - 1] = \left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)_{S2} - \left(\frac{{}^{87}\text{Rb}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)_{S2} \cdot [\exp(\lambda \cdot t) - 1]$$

$$\left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)_{S1} - \left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)_{S2} = \left[\left(\frac{{}^{87}\text{Rb}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)_{S1} - \left(\frac{{}^{87}\text{Rb}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)_{S2} \right] \cdot [\exp(\lambda \cdot t) - 1]$$

$$\frac{\left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)_{S1} - \left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)_{S2}}{\left(\frac{{}^{87}\text{Rb}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)_{S1} - \left(\frac{{}^{87}\text{Rb}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)_{S2}} = [\exp(\lambda \cdot t) - 1]$$

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left[\frac{\left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)_{S1} - \left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)_{S2}}{\left(\frac{{}^{87}\text{Rb}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)_{S1} - \left(\frac{{}^{87}\text{Rb}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)_{S2}} + 1 \right]$$

Задача 6. Рассчитать возраст и начальное изотопное отношение стронция по паре точек (Bt–Pl)

Вариант Т	Минер.	Rb, ppm	Sr, ppm	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
1	Bt	300	10.0	1.32662
	Pl	10.0	300	0.70869
2	Bt	310	11.0	1.27846
	Pl	11.0	310	0.70972
3	Bt	320	12.0	1.23781
	Pl	12.0	320	0.71074
4	Bt	330	13.0	1.20293
	Pl	13.0	330	0.71176
5	Bt	340	14.0	1.17259
	Pl	14.0	340	0.71278
6	Bt	350	15.0	1.14588
	Pl	15.0	350	0.71380
7	Bt	360	16.0	1.12211
	Pl	16.0	360	0.71481
...				
...				
32	Bt	610	41.0	0.85533
	Pl	41.0	610	0.73953

Полная таблица на сайте
wiki.web.ru

Понадобятся для вычислений:
 AW_{Sr} , AW_{Rb} и относительные
атомные распространённости:
 $^{86}\text{Sr}/\text{Sr}$ и $^{87}\text{Rb}/\text{Rb}$.

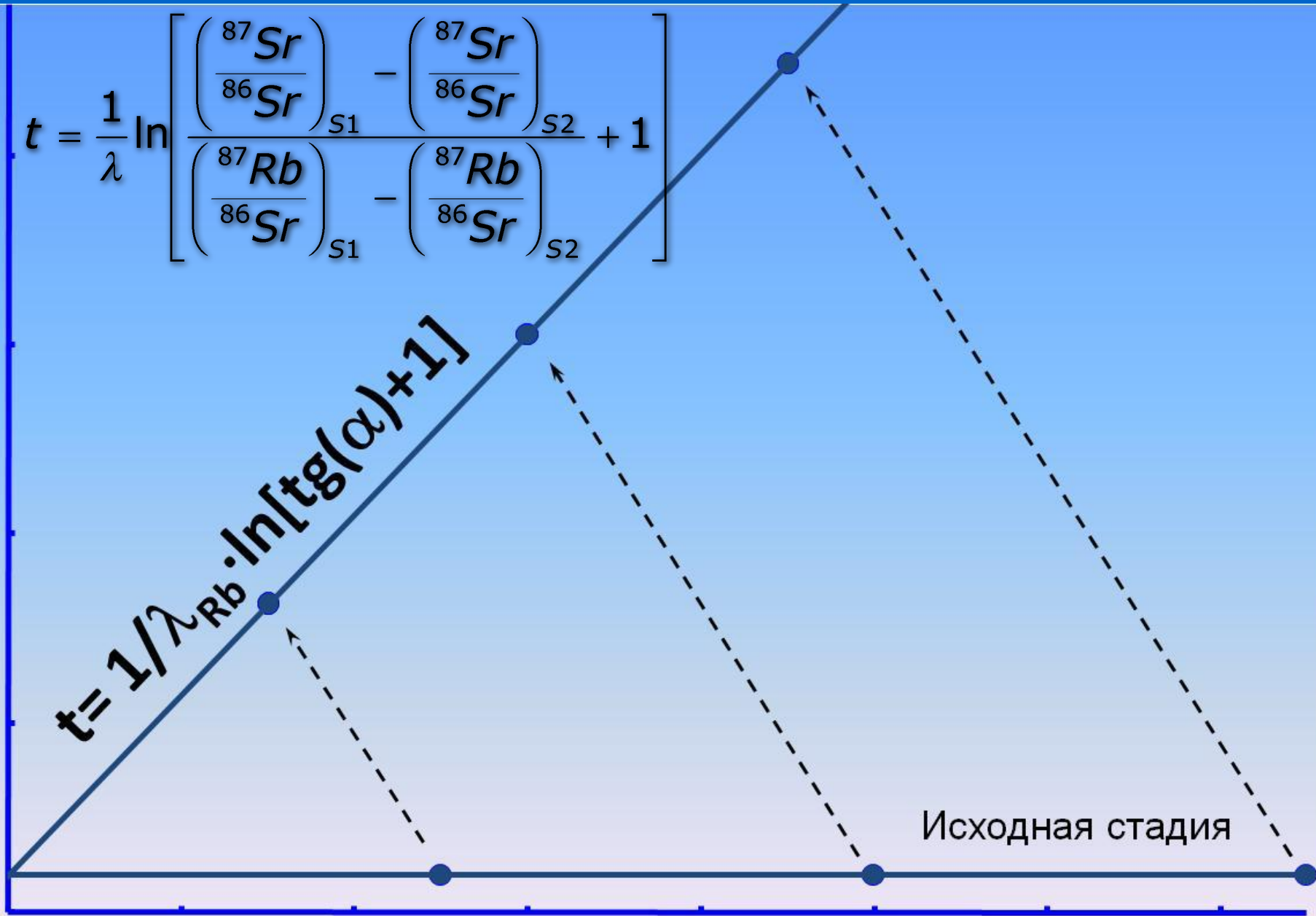
$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left[\frac{\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} \right)_{S1} - \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} \right)_{S2}}{\left(\frac{^{87}\text{Rb}}{^{86}\text{Sr}} \right)_{S1} - \left(\frac{^{87}\text{Rb}}{^{86}\text{Sr}} \right)_{S2}} + 1 \right]$$

$$t = 1/\lambda_{\text{Rb}} \cdot \ln[\text{tg}(\alpha) + 1]$$

Исходная стадия

$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$



Условия получения изохроны

- Одновременное закрытие Rb-Sr системы исследуемых образцов, т.е. все образцы, по которым предполагается получение изохроны, должны быть одновозрастными.
- Гомогенный изотопный состав стронция в момент закрытия изотопной системы, т.е. образцы должны быть когенетичны.
- Последующая замкнутость Rb-Sr изотопной системы исследуемых образцов, т.е. отсутствие наложенных преобразований.
- Разные Rb/Sr отношения образцов, т.е. в координатах $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ - $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ результаты анализов не должны слиться в одну точку.

Статистическая обработка изохрон

- Следует различать:

- Функциональная связь – функция зависит от аргумента определённым образом
- Вероятностная (стохастическая) связь – одна случайная величина реагирует на изменение другой случайной величины изменением своей функции распределения

$$\rho = \frac{\sum_i (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2 \sum_i (y_i - \bar{y})^2}}$$

- Изохрона подразумевает функциональную связь между X и Y ($^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ и $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)

$$Y = a + b \cdot X$$

МНК

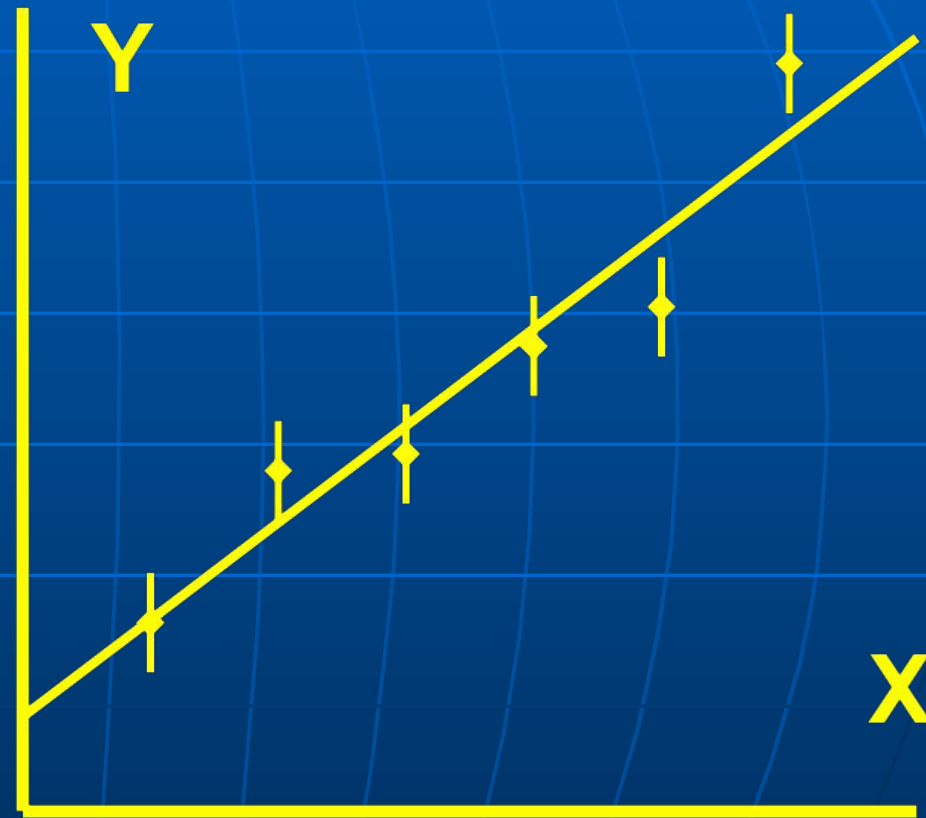
$$Y = a + b \cdot X$$

$$S = \sum_i (y_i - a - b \cdot x_i)^2 \rightarrow \min$$

$$b = \frac{\sum_i (y_i - \bar{y}) \cdot (x_i - \bar{x})}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}$$

$$a = \bar{y} - b \cdot \bar{x}$$

$$\text{где } \bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i \quad \bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$



МНК с разными весами точек

York D. Least squares fitting of a straight line. Canadian Journal of Physics. 1966. 44: 1079-1086.

$$Y = a + b \cdot X$$

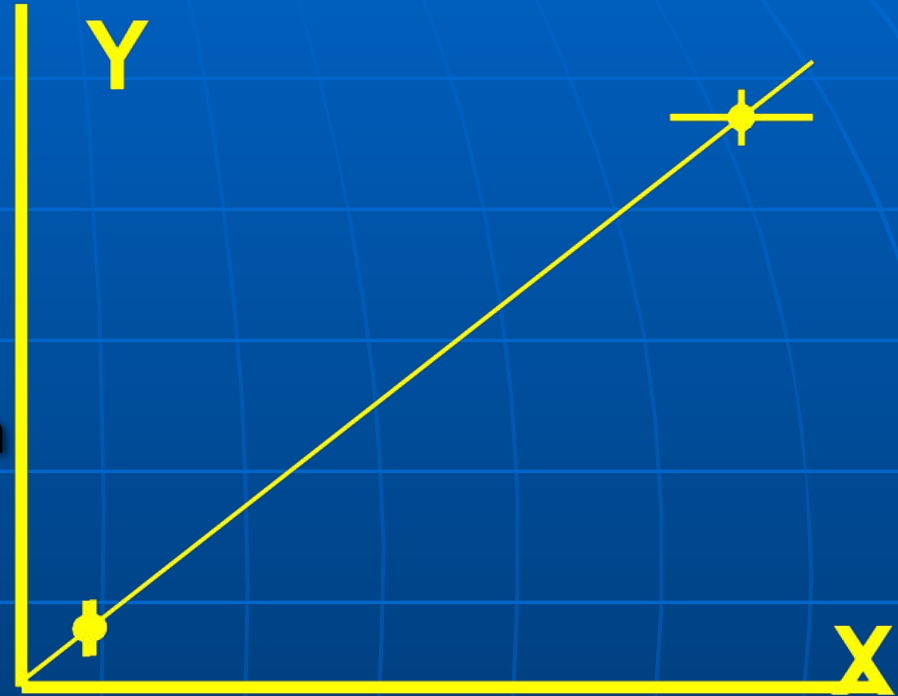
$$S = \sum_i Z_i \cdot (y_i - a - b \cdot x_i)^2 \rightarrow \min$$

$$\text{где } Z_i = \frac{1}{b^2 \cdot \sigma_{xi}^2 + \sigma_{yi}^2}$$

$$b = \frac{\sum_i Z_i^2 \cdot (y_i - \bar{y}) \cdot [(x_i - \bar{x}) \cdot \sigma_{yi}^2 + b \cdot (y_i - \bar{y}) \cdot \sigma_{xi}^2]}{\sum_i Z_i^2 \cdot (x_i - \bar{x}) \cdot [(x_i - \bar{x}) \cdot \sigma_{yi}^2 + b \cdot (y_i - \bar{y}) \cdot \sigma_{xi}^2]}$$

$$a = \bar{y} - b \cdot \bar{x}$$

$$\text{где } \bar{y} = \frac{\sum_i Z_i \cdot y_i}{\sum_i Z_i} \quad \bar{x} = \frac{\sum_i Z_i \cdot x_i}{\sum_i Z_i}$$



Доверительные интервалы

$$a \pm t_{0.95} \cdot \sigma_a$$

$$b \pm t_{0.95} \cdot \sigma_b$$

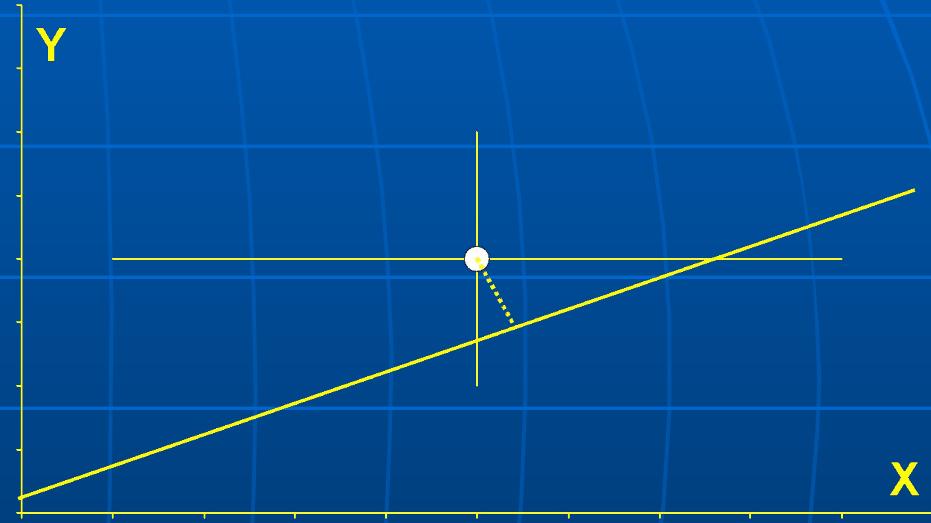
Кол-во степеней свободы (N-2)	$t_{0.95}$
1	12.71
2	4.303
3	3.182
4	2.776
5	2.571
6	2.447
7	2.365
8	2.306
9	2.262
10	2.228
15	2.131
20	2.086
30	2.042
40	2.021
∞	1.960

Качество изохроны

$$MSWD = СКВО = \frac{1}{n-2} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{(y_i - a - b \cdot x_i)^2}{b^2 \cdot \sigma_{x_i}^2 + \sigma_{y_i}^2}$$

- Mean Square of Weighted Deviations
- Средний Квадрат Взвешенных Отклонений

Матожидание $M_{СКВО} = 1$



$$\sigma_{СКВО} = \pm \sqrt{\frac{2}{f}}$$

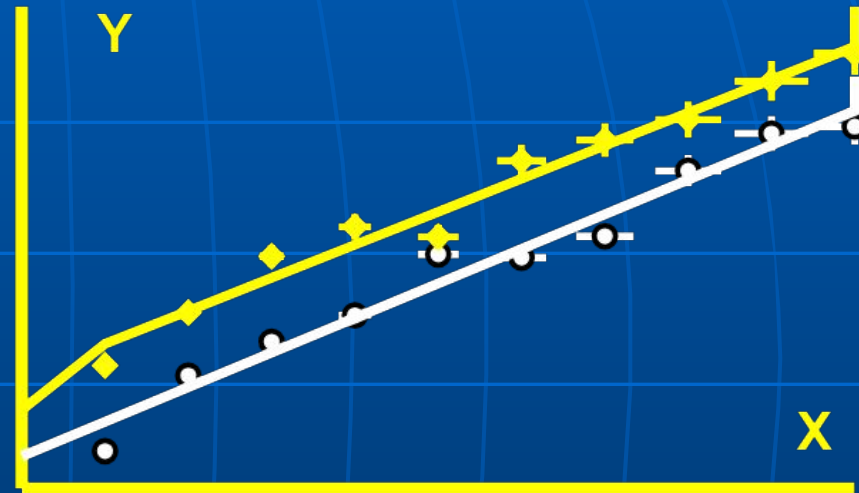
Wendt I., Carl C. The statistical distribution of the mean squared weighted deviation. // Chemical Geology. 1991. V.86, P.275-285.

т.е. если $СКВО > 1 + 2 \cdot \sqrt{\frac{2}{N-2}}$, то имеется лишь 5% вероятности, что мы имеем дело с изохроной

МНК с разными весами точек для параллельных изохрон

Titterington D.M., Halliday A.N. On the fitting of parallel isochrones and the method of maximum likelihood. // Chemical Geology. 1979. V. 26. P. 183.

Пусть имеется k изохрон
($i=1, 2, \dots, k$),
каждая получена по n_i
образцам ($j=1, 2, \dots, n_i$).



$$Y_{ij} = a_i + b_i \cdot X_{ij}$$

$$S_i = \sum_j Z_{ij} \cdot (y_{ij} - a_i - b_i \cdot x_{ij})^2 \rightarrow \min, \quad \text{где } Z_{ij} = \frac{1}{b_i^2 \cdot \sigma_{xij}^2 + \sigma_{yij}^2}$$

$$S = S_1 + \dots + S_k$$

$$S^* = \sum_{ij} Z_{ij} \cdot (y_{ij} - a_i - b \cdot x_{ij})^2 \rightarrow \min, \quad \text{где } Z_{ij} = \frac{1}{b^2 \cdot \sigma_{xij}^2 + \sigma_{yij}^2}$$

$$S^* \geq S$$

При гауссовом распределении погрешностей справедливо утверждение:

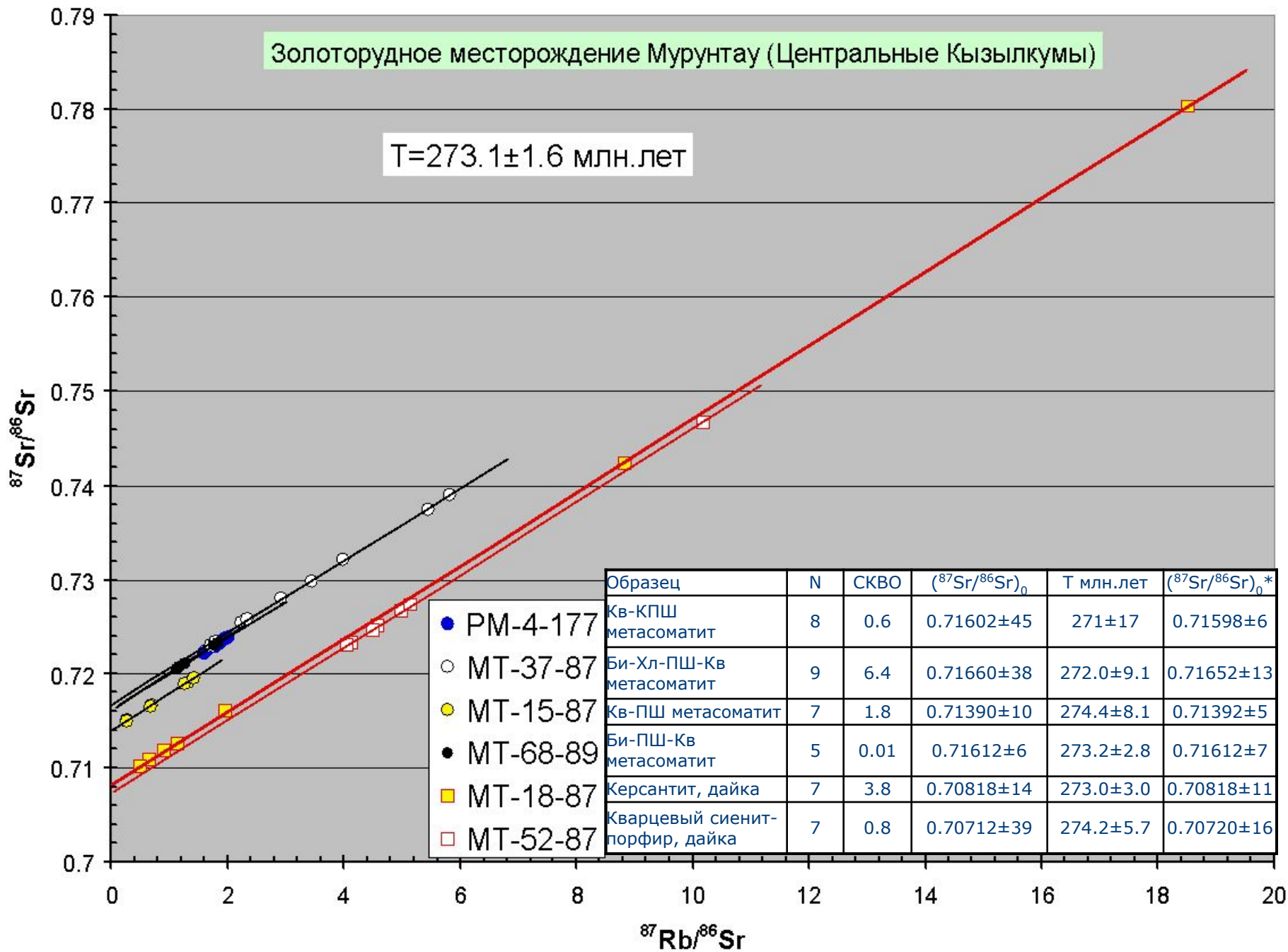
Если $S^* - S < \chi^2$,

то с вероятностью 95% рассматриваемые изохроны параллельны

k-1	χ^2
1	3.84
2	5.99
3	7.82
4	9.49
5	11.1
6	12.6
7	14.1
8	15.5
9	16.9
10	18.3

Золоторудное месторождение Мурунтау (Центральные Кызылкумы)

$T=273.1 \pm 1.6$ млн.лет



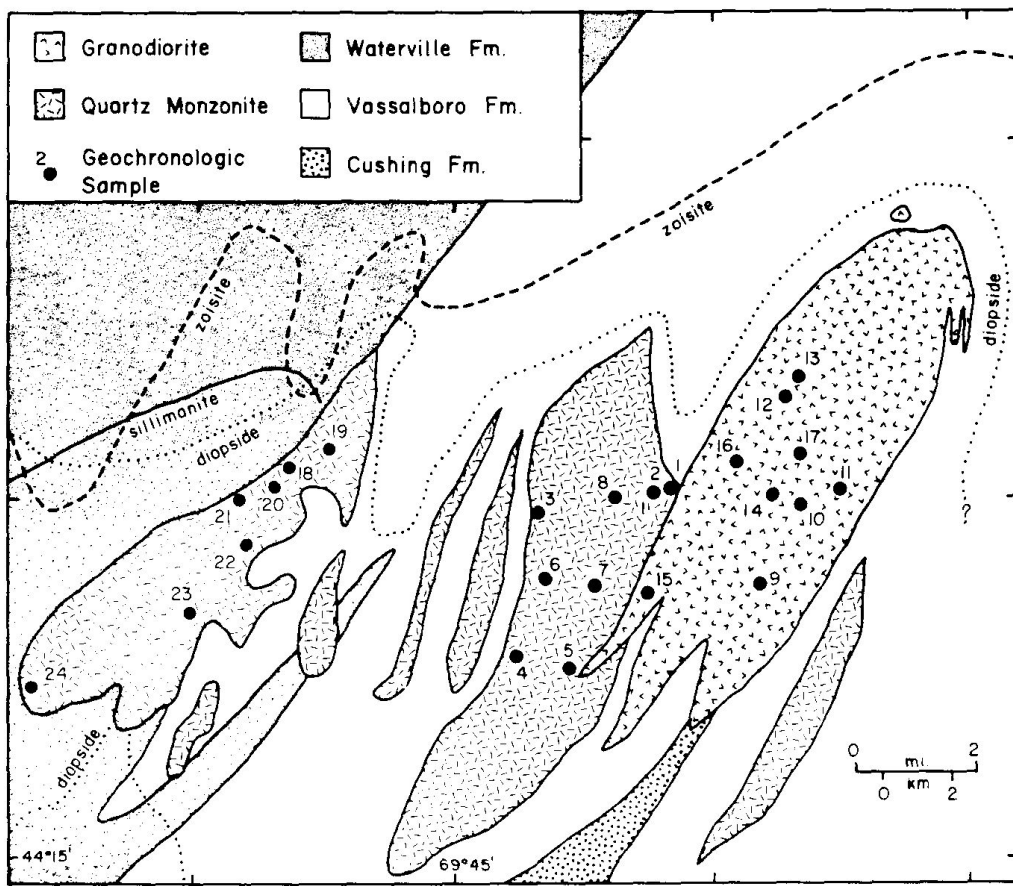


Fig. 3. Generalized geologic map of the Augusta, Maine, area showing geochronological sample locations in the Hallowell, Togus, and Three Mile Pond plutons (see Appendix for precise locations). Silicate isograds in the pelitic Waterville Formation are from Osberg (1968, 1971, 1979). Prograde diopside reaction defined by Ferry (1976a, 1976b) in metacarbonate lithologies in the Vassalboro and Waterville Formations. Zoisite isograd is from Ferry (1978) and marks the extent of net transfer of water from the broadly synmetamorphic plutons into the country rock terrain (reflected by the partial alteration of calcic plagioclase and calcite to zoisite with intermediate plagioclase)

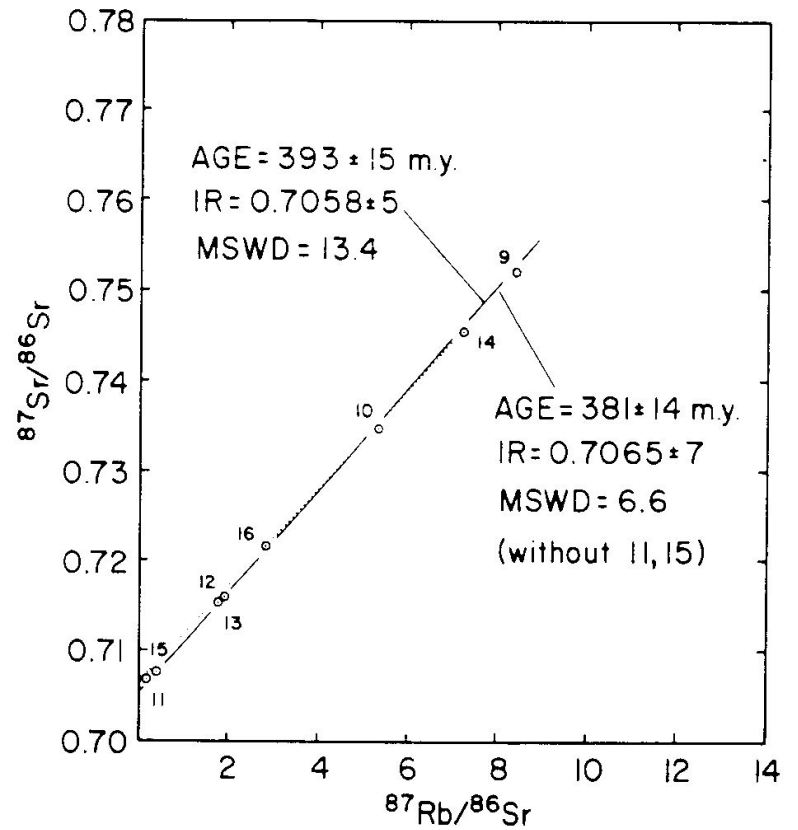


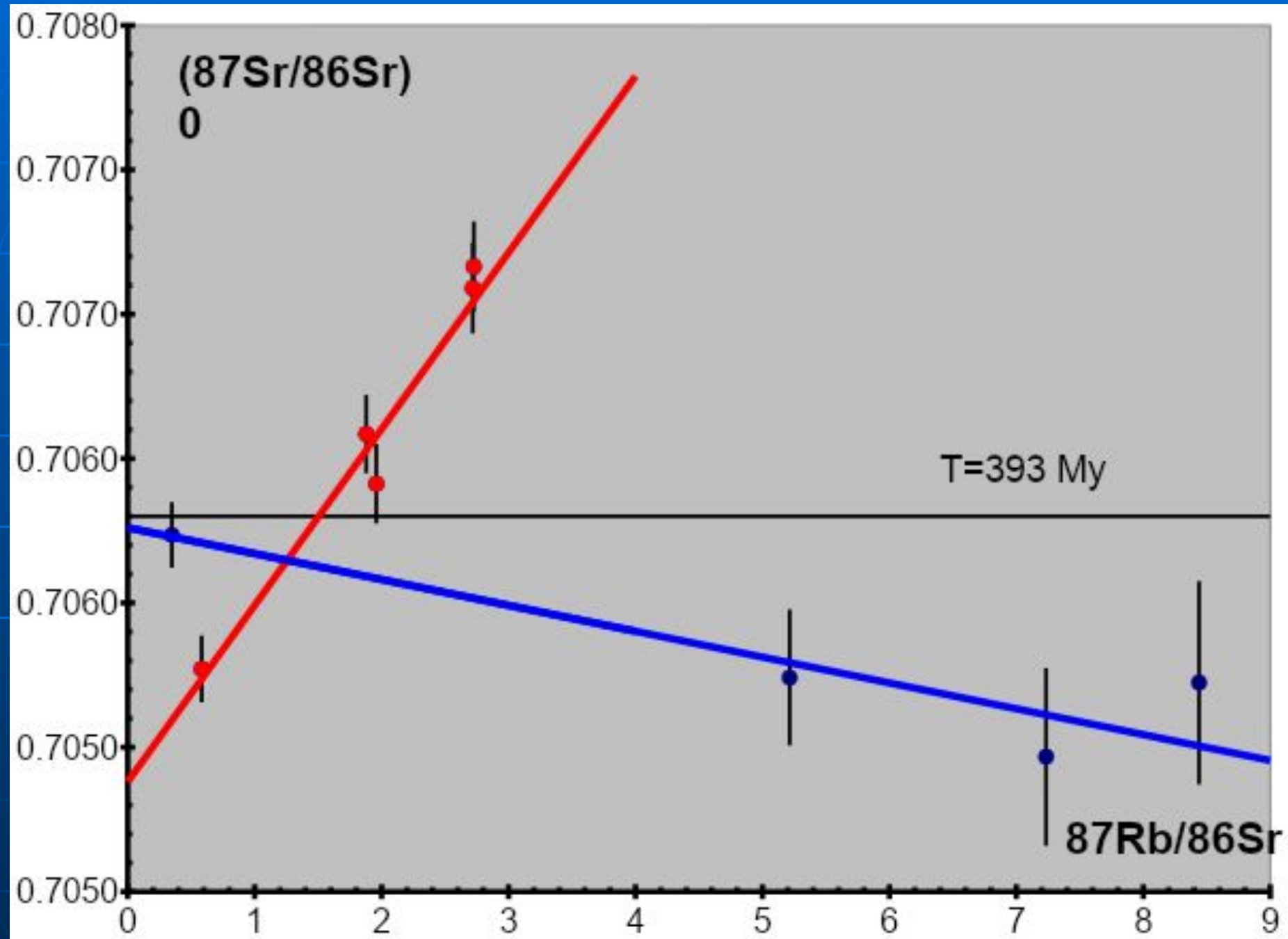
Fig. 6. Rubidium-strontium isochron defined by whole-rock samples of the Three Mile Pond biotite granodiorite stock

Dallmeyer, R. D., VanBreeman, O. Rb-Sr whole-rock and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ mineral ages of the Togus and Hallowell quartzmonzonite and Three Mile Pond granodiorite plutons, South-Central Maine: Their bearing on Post-Acadian cooling History. Contributions to Mineralogy and Petrology. 1981. Vol. 78. P. 61-73.

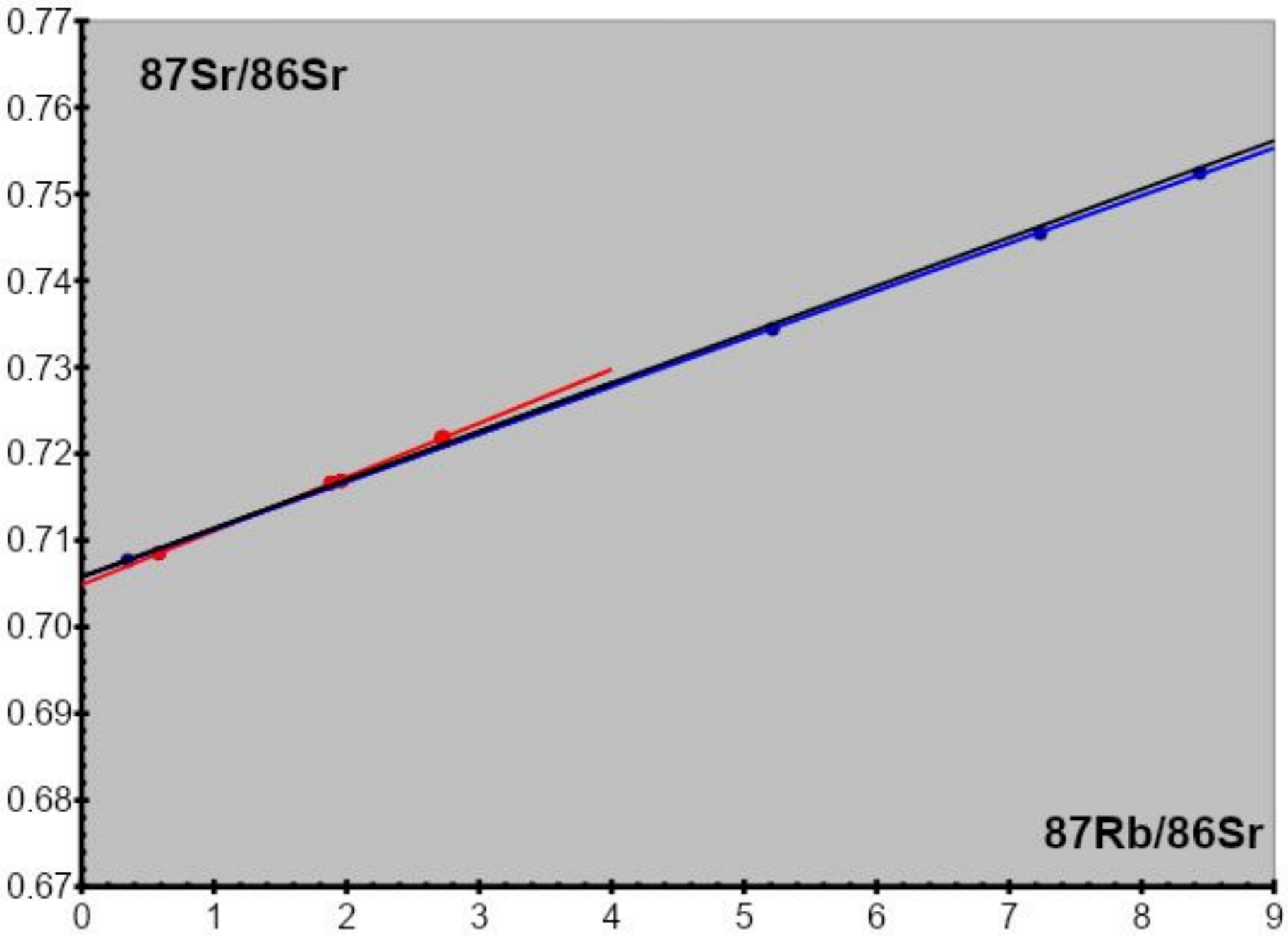
$$\left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}}\right)_0 = \frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} - \frac{{}^{87}\text{Rb}}{{}^{86}\text{Sr}} \cdot [\exp(\lambda \cdot t) - 1]$$

$$\sigma^2_{\left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}}\right)_0} = \sigma^2_{\left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}}\right)} + \sigma^2_{\left(\frac{{}^{87}\text{Rb}}{{}^{86}\text{Sr}}\right)} \cdot [\exp(\lambda \cdot t) - 1]^2$$

Sample	Rb	Sr	${}^{87}\text{Rb}/{}^{86}\text{Sr}$	$\pm\sigma$	${}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}$	$\pm\sigma$	$({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_0$	$\pm\sigma$
9	297	102	8.439	0.059	0.75245	0.00012	0.70522	0.00035
10	251	140	5.214	0.036	0.73442	0.00012	0.70524	0.00024
11	51.5	428	0.3475	0.0024	0.70768	0.00011	0.70574	0.00011
12	167	247	1.958	0.014	0.71687	0.00011	0.70591	0.00014
13	156	240	1.879	0.013	0.71660	0.00011	0.70608	0.00014
14	259	104	7.234	0.051	0.74545	0.00012	0.70497	0.00031
15	83.2	413	0.5823	0.0041	0.70853	0.00011	0.70527	0.00012
16(1)	197	210	2.718	0.019	0.72180	0.00012	0.70659	0.00016
16(2)	197	210	2.726	0.019	0.72192	0.00012	0.70666	0.00016

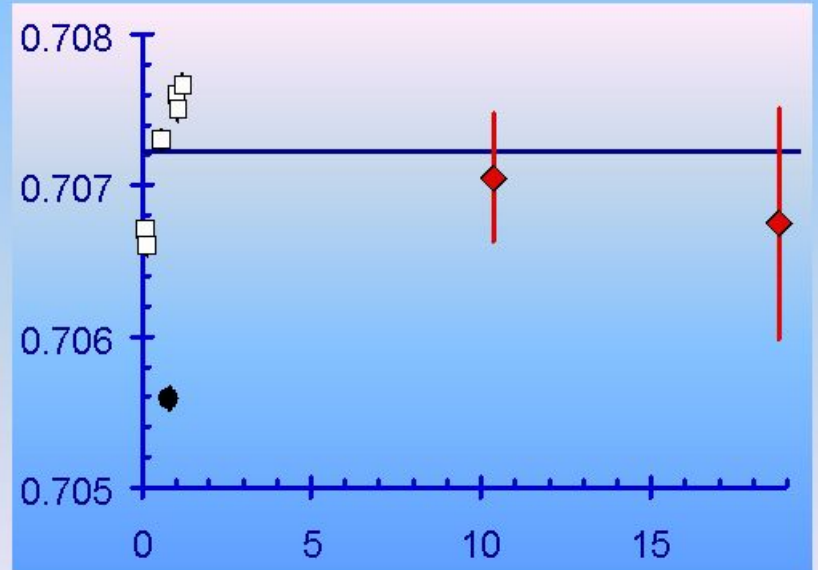
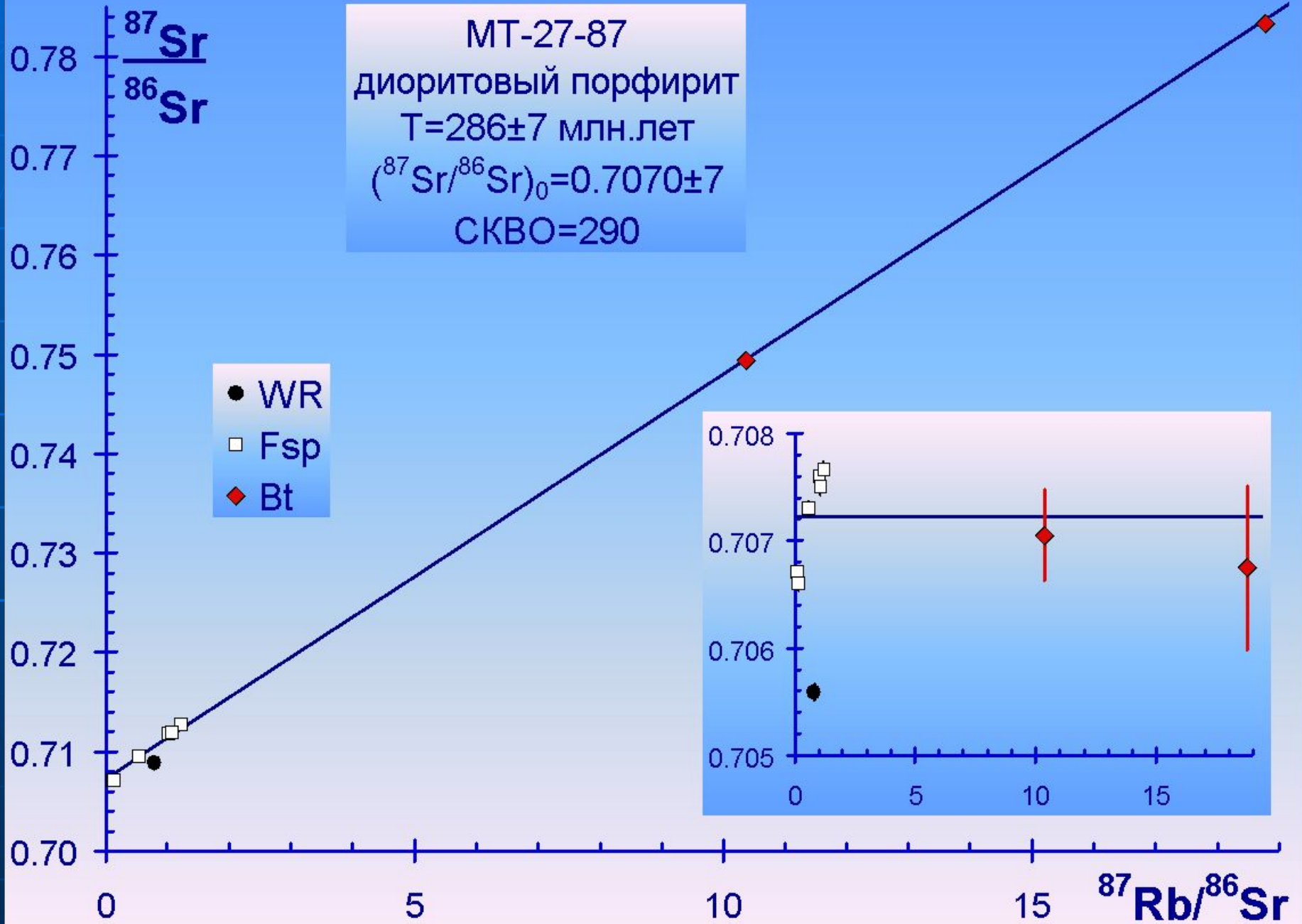


$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$



$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$

MT-27-87
диоритовый порфирит
 $T=286\pm 7$ млн.лет
 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0=0.7070\pm 7$
СКВО=290



MT-27-87
диоритовый порфирит
T=286±7 млн.лет
(⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)₀=0.7070±7
СКВО=290

- WR
- Fsp
- ◆ Bt

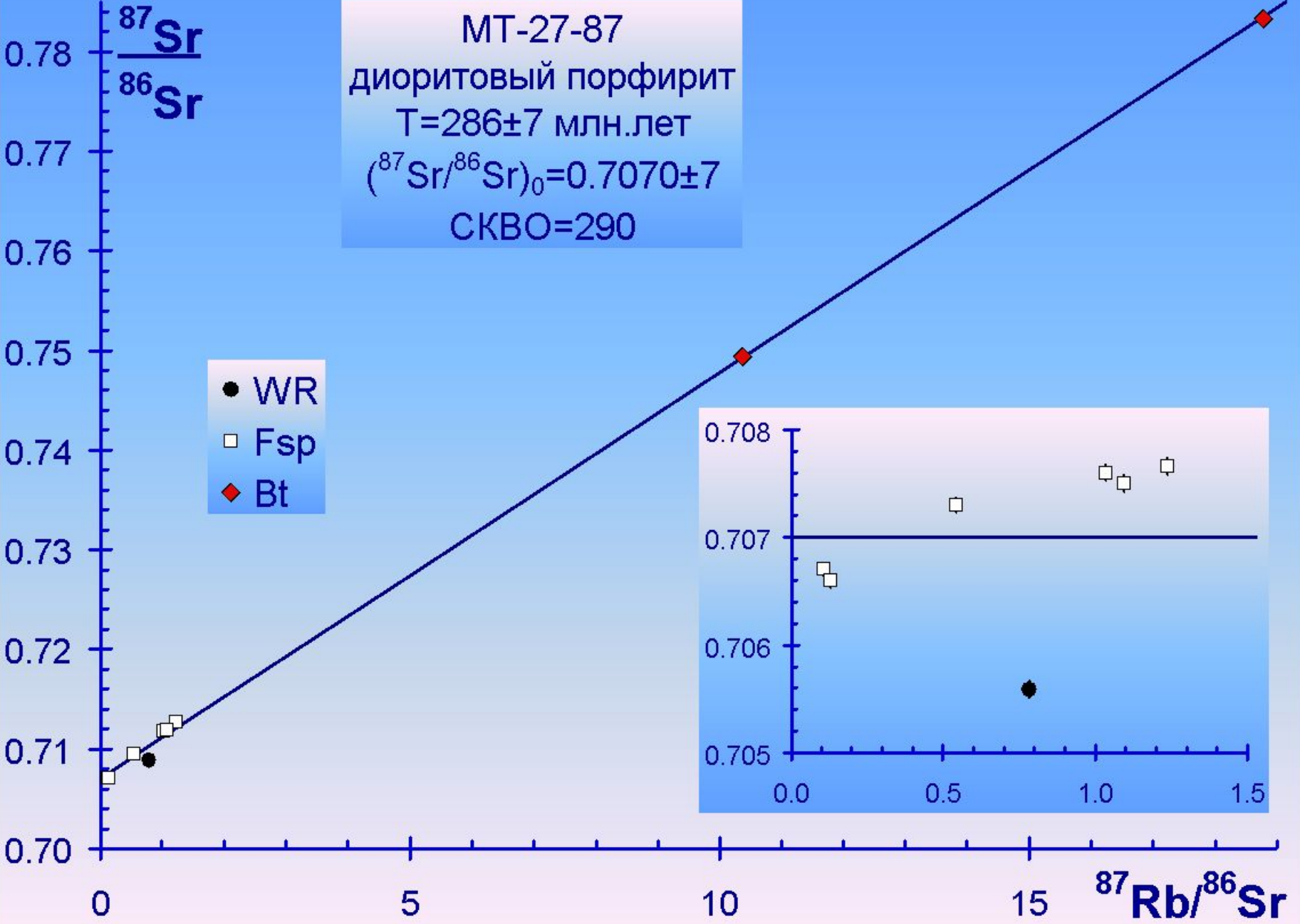


Диаграмма Николайсена

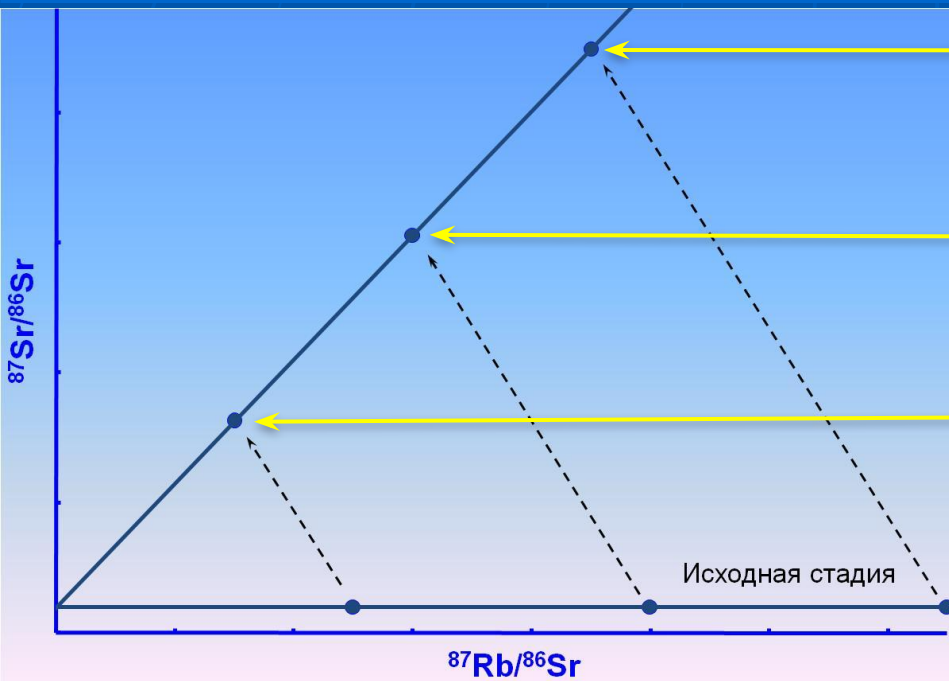
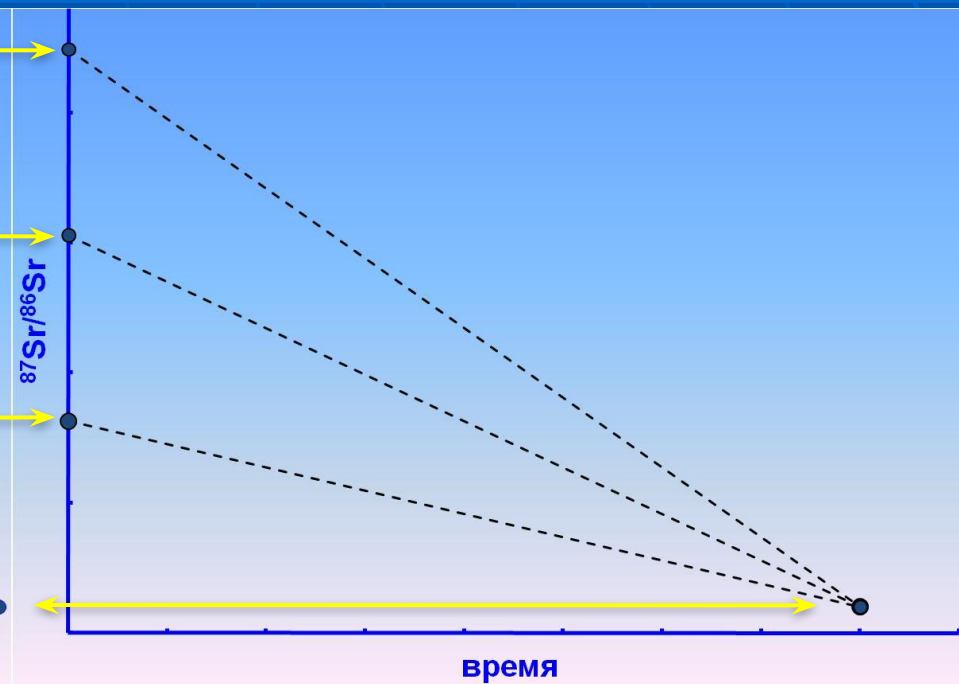


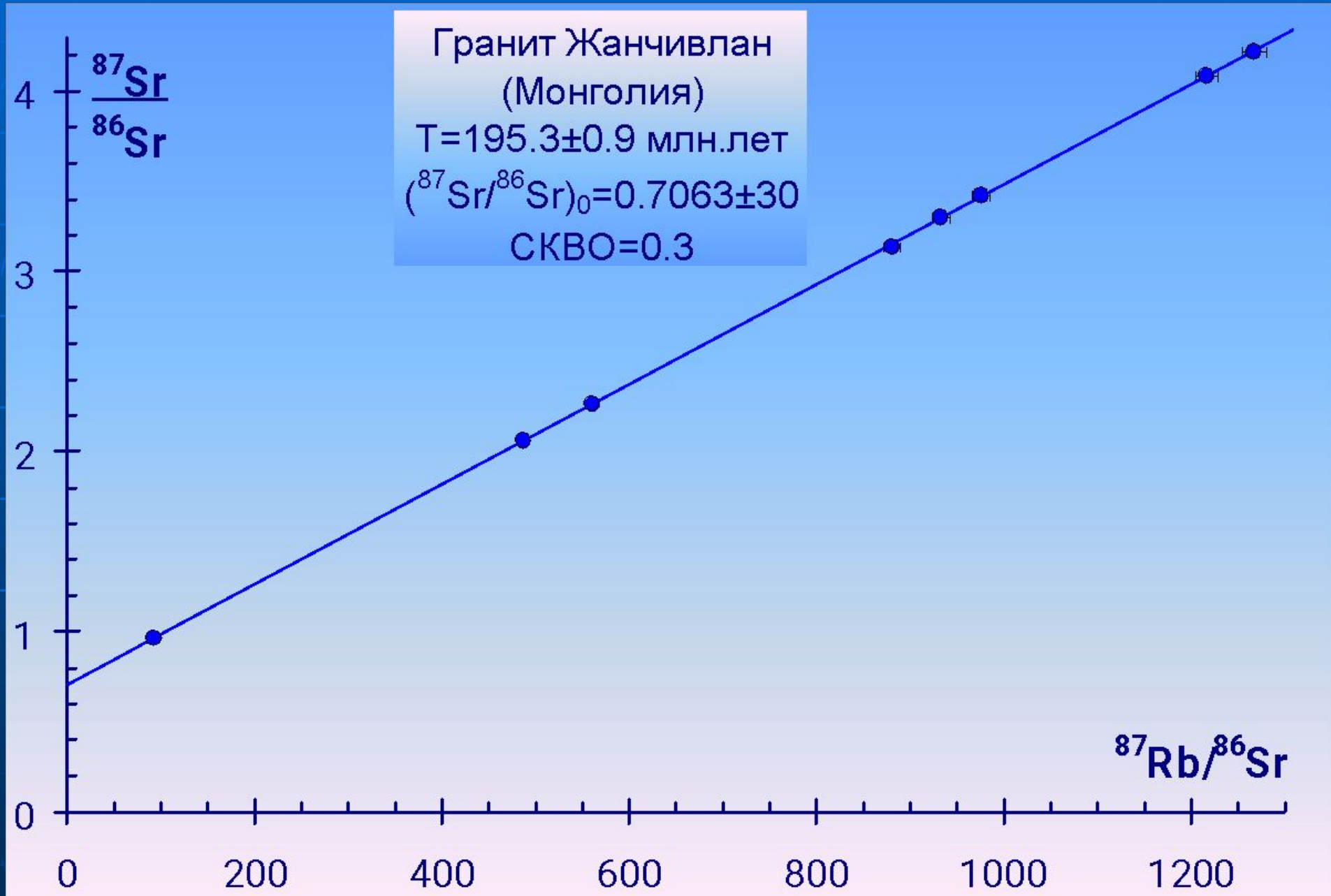
Диаграмма Компстона-Джеффри



Результаты Rb-Sr изотопного анализа гранита Жанчивлан (Монголия)

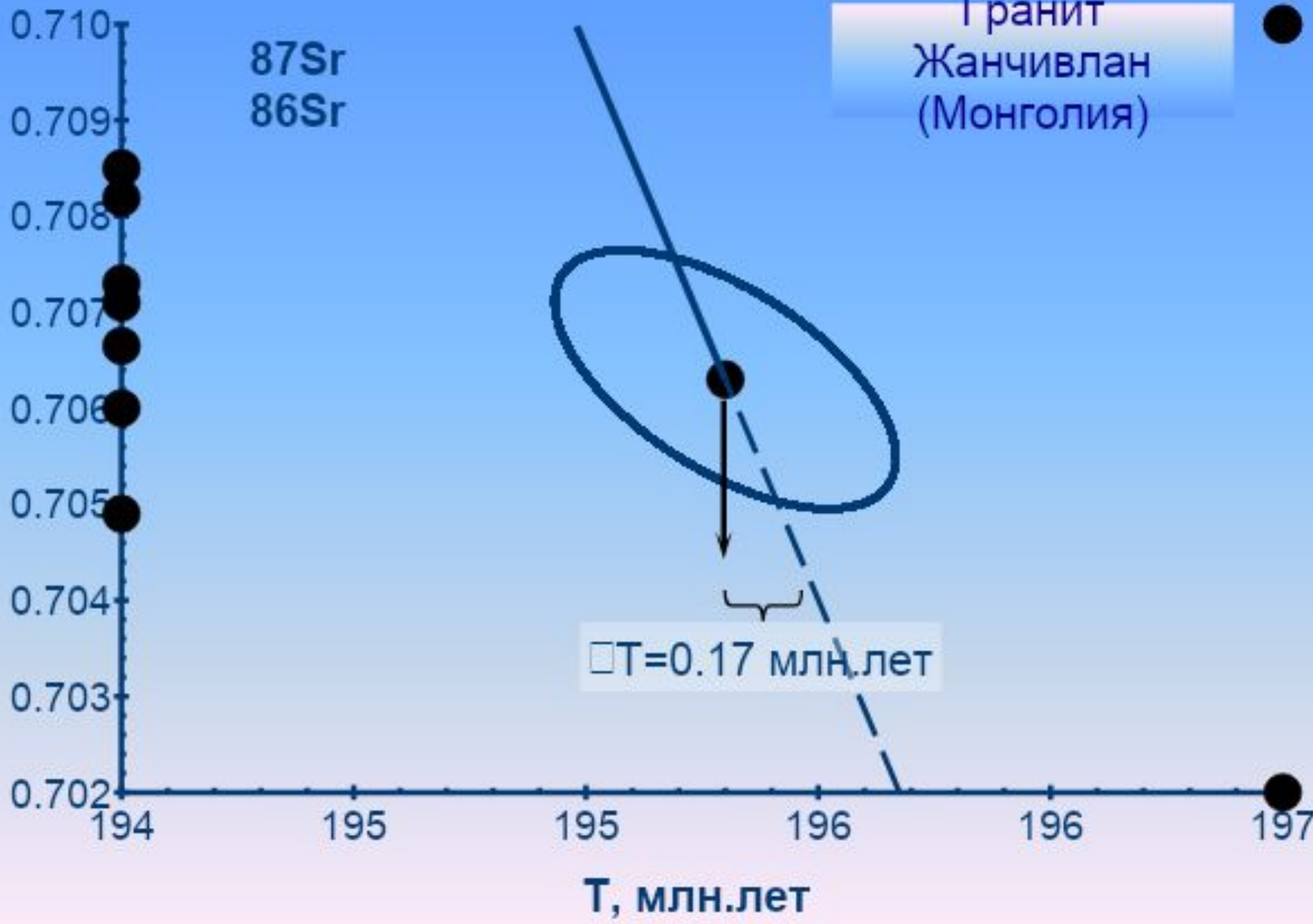
Образец	состав	[Rb], мкг/г	[Sr], мкг/г	$(^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr})_{\text{at}}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
Жч-4430	аляскит	562	17.5	92.69	0.96360
Жч-4434/2	Ab-Lep гранит	1699	10.1	486.4	2.06183
Жч-4434/3	"-	2046	10.6	560.8	2.26510
Жч-4435	"-	1679	5.5	880.4	3.1381
Жч-4433	"-	886	2.8	932.2	3.2976
Жч-4434/4	"-	2780	8.2	975.2	3.4209
Жч-4434/4г	"-	2702	6.4	1217	4.0847
Жч-4434	"-	2665	6.1	1267	4.2181

$$2\sigma_{(\text{Rb}/\text{Sr})} = 1\%; \quad 2\sigma_{(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})} = 0.01\%$$



^{87}Sr
 ^{86}Sr

Гранит
Жанчивлан
(Монголия)



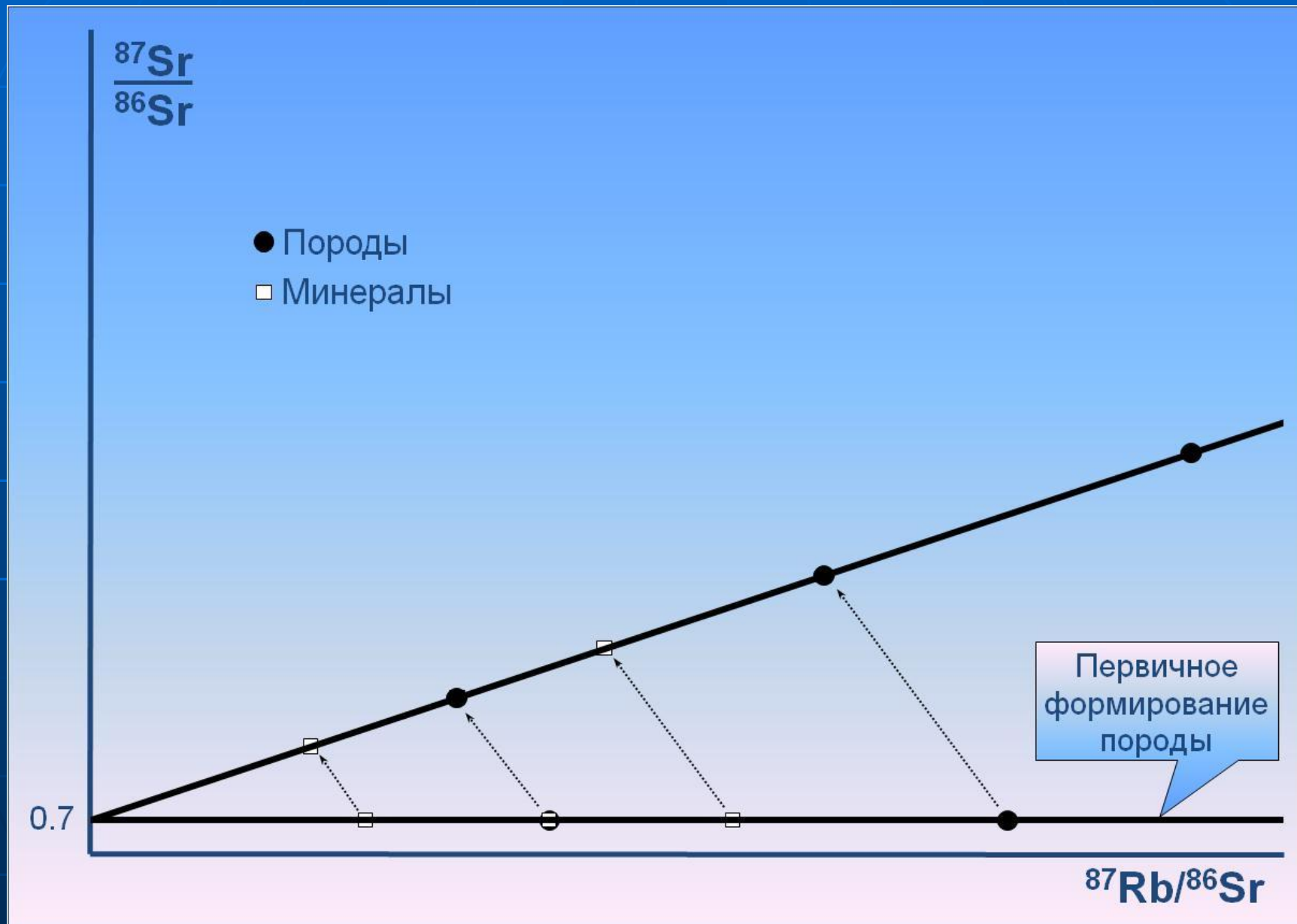
Результаты изотопного анализа минеральных фракций образца 30-1-89 Катунского гранита, В.Саяны

[Костицын Ю.А., Алтухов Е.Н., Филина Н.П. Rb–Sr изохронное датирование щелочных гранитов С-В Тувы. // Геология и Геофизика. 1998. Т. 39. № 7. С. 917-923.]

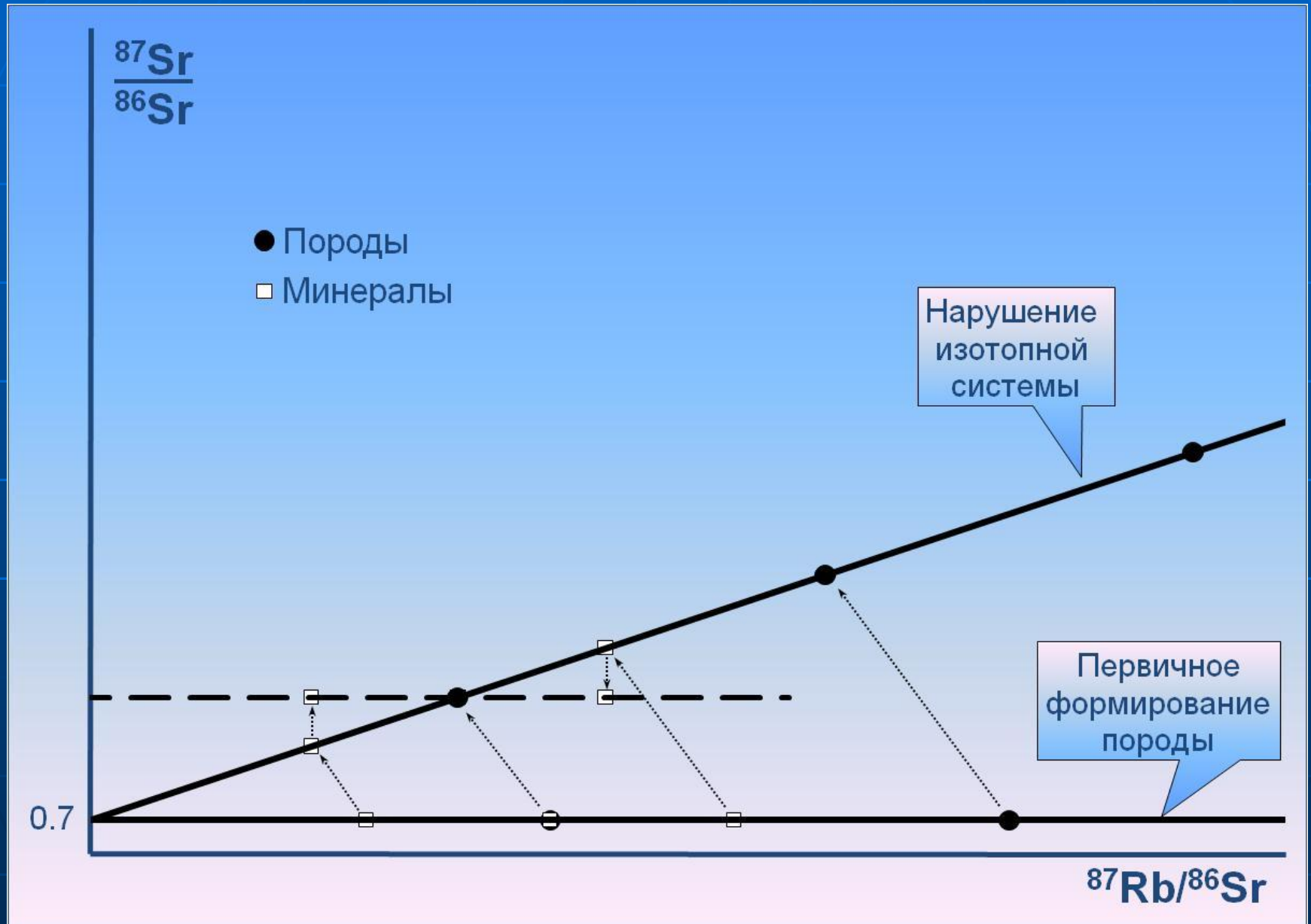
Обр.	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$\pm 2\sigma$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\pm 2\sigma$
30-1-89 WR	197.2	2.0	1.9756	0.0036
Aeg	2.245	0.022	0.71877	0.00005
Q	62.74	0.63	1.1130	0.0020
Alb	218.1	2.2	2.11669	0.00011
KFsp 2.59-2.61	972.7	9.7	7.01030	0.0042
KFsp 2.57-2.59	1455.5	14.6	10.1305	0.0015
KFsp 2.55-2.57	2033.1	20.3	13.8529	0.0014
KFsp d<2.55	2128.1	21.3	14.4267	0.0009

- **Задача 7 (здесь только один пример)**
- Варианты взять в файле Ex7.xls на wiki.web.ru
- Построить изохрону с помощью ISOPLOT
- Построить "график остатков"

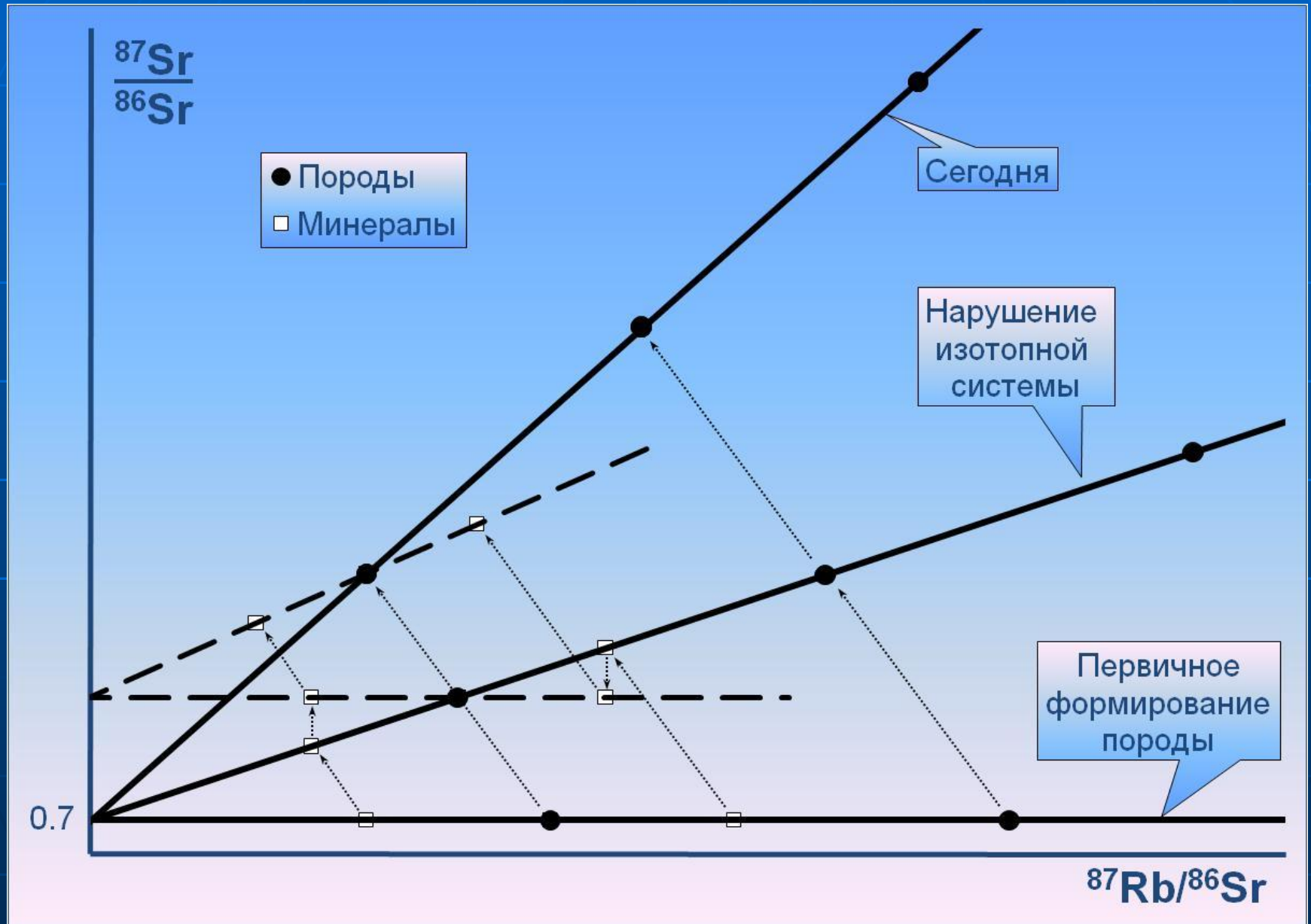
Модели нарушения Rb-Sr системы



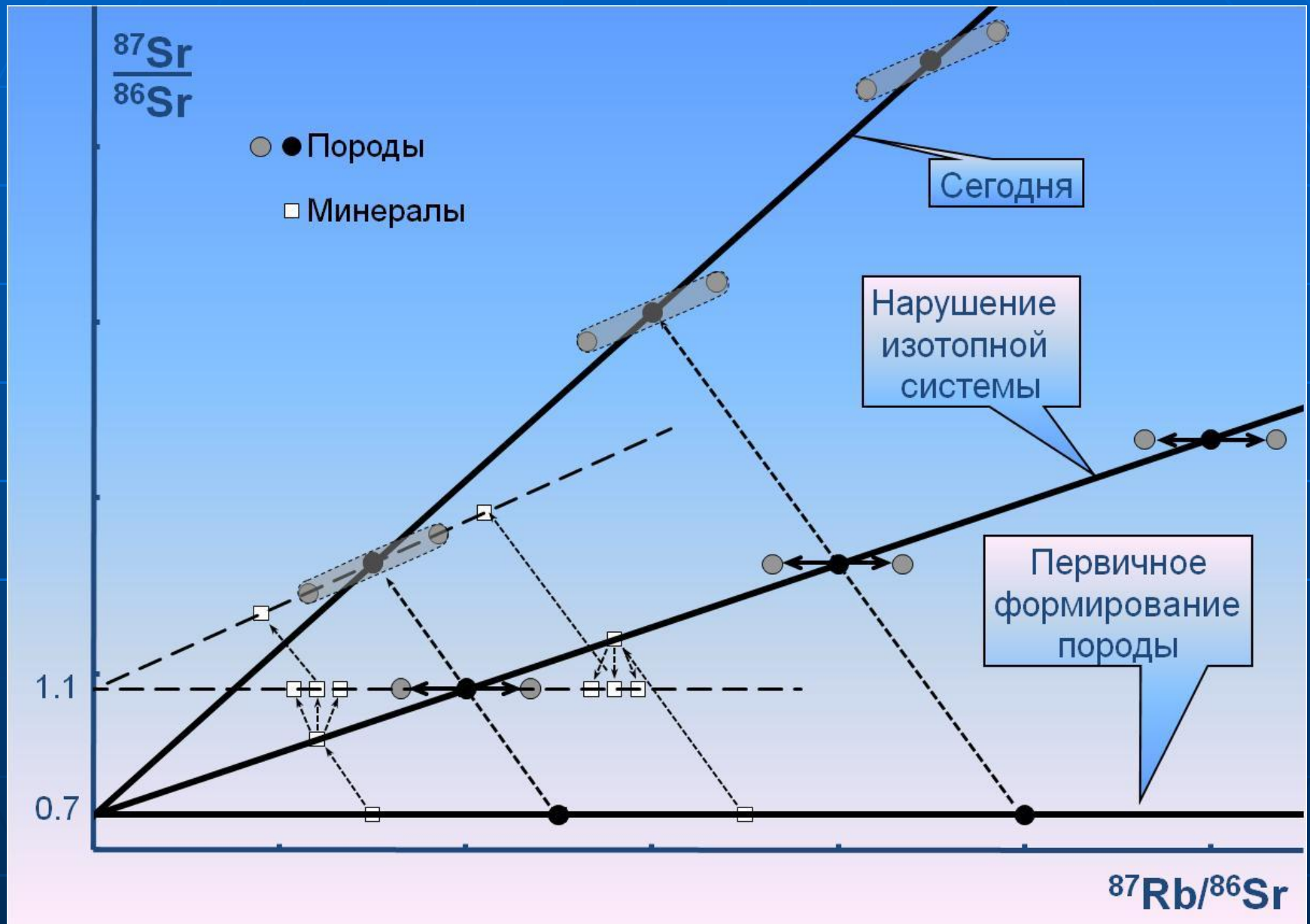
Модели нарушения Rb-Sr системы



Модели нарушения Rb-Sr системы



Модели нарушения Rb-Sr системы



Изотопная система пород замкнута (закрыта)

Диаграмма
Николайсена

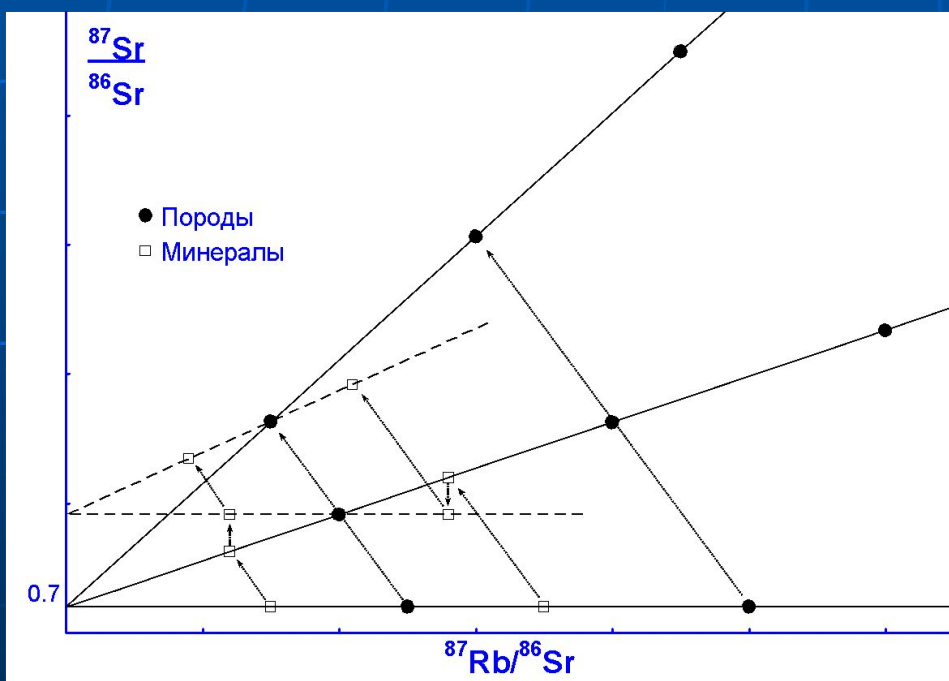
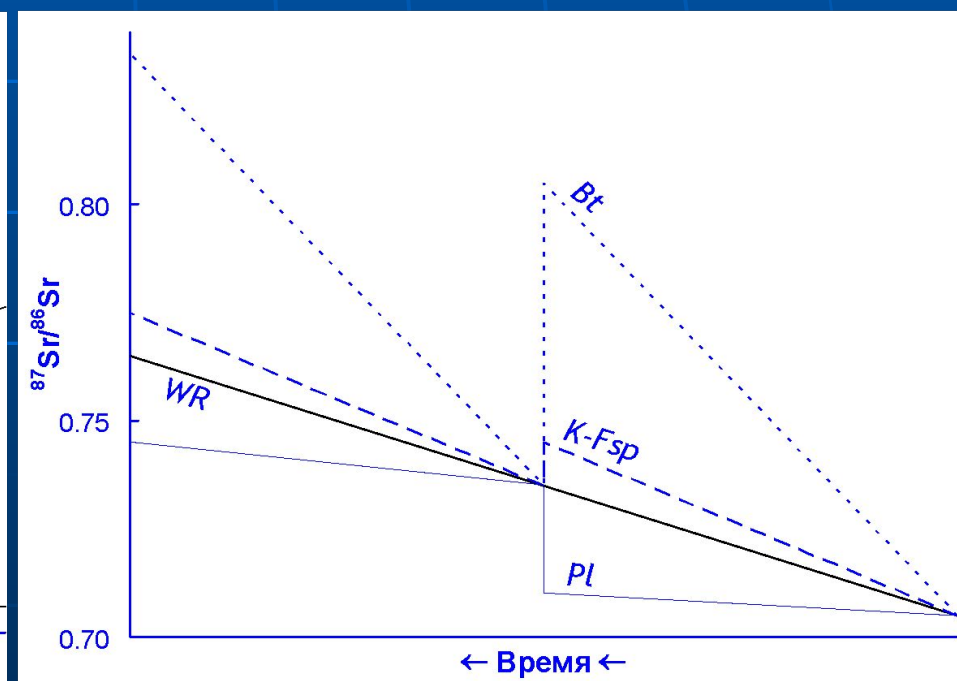
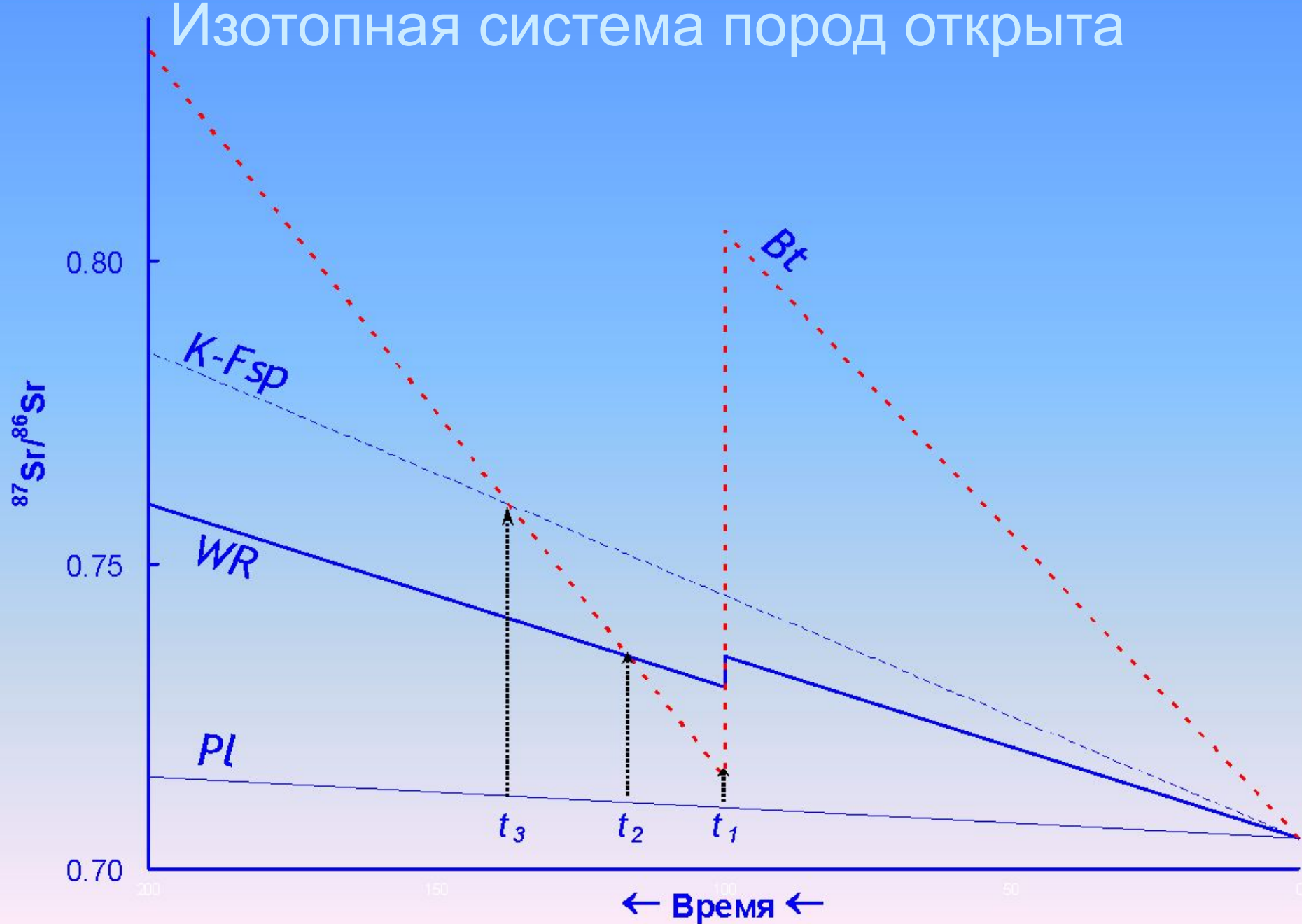


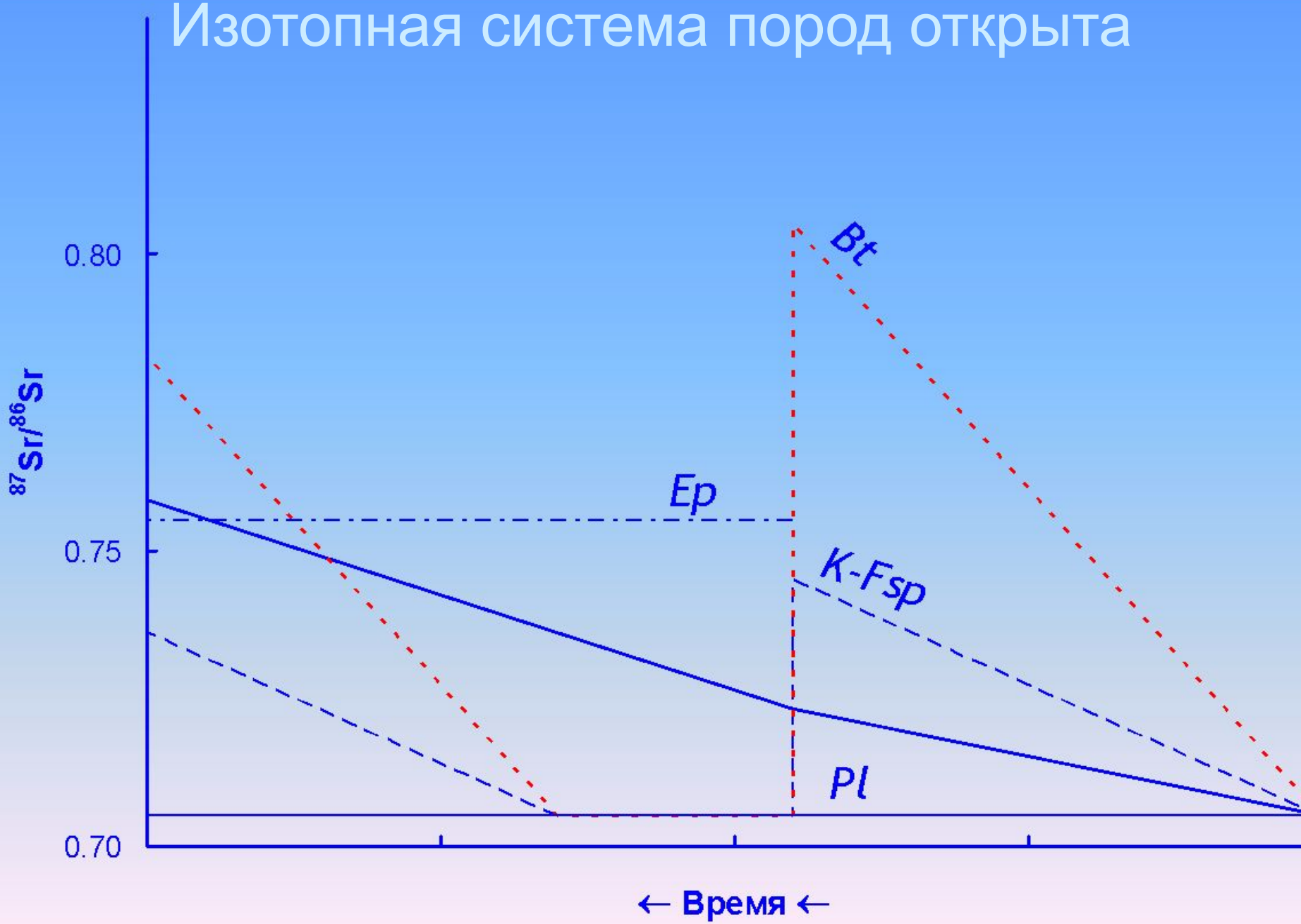
Диаграмма
Компстона-Джеффри



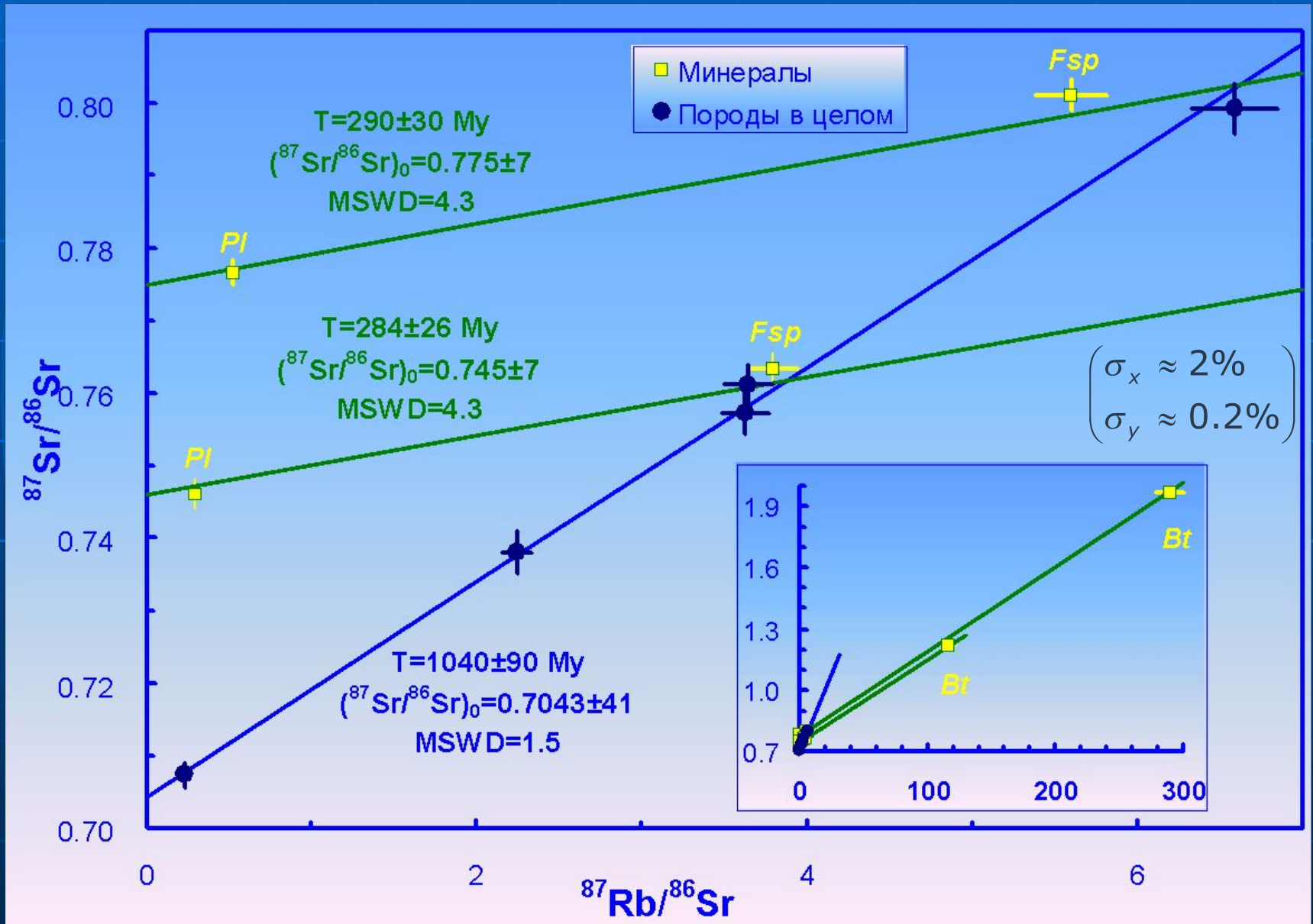
Изотопная система пород открыта



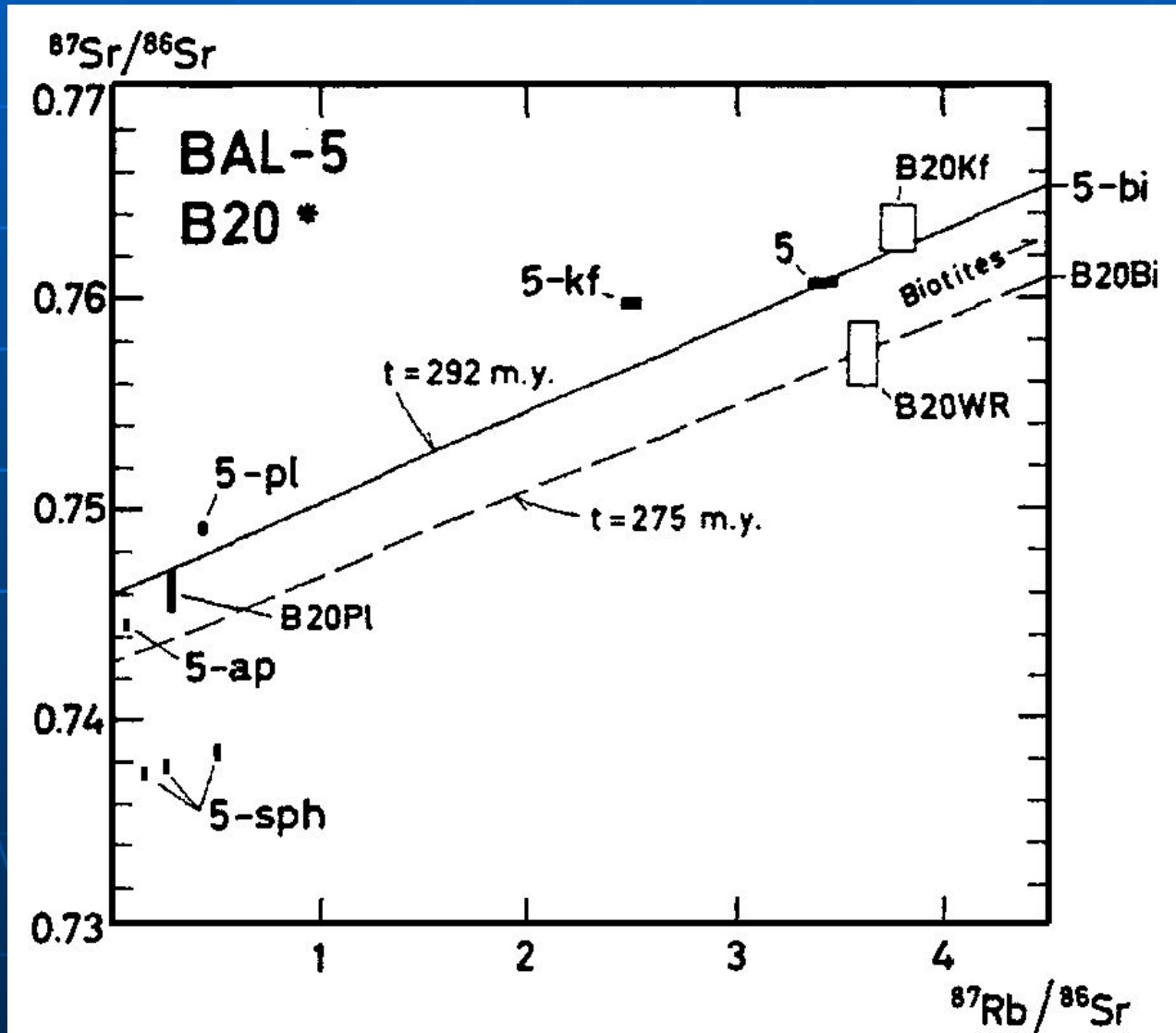
Изотопная система пород открыта



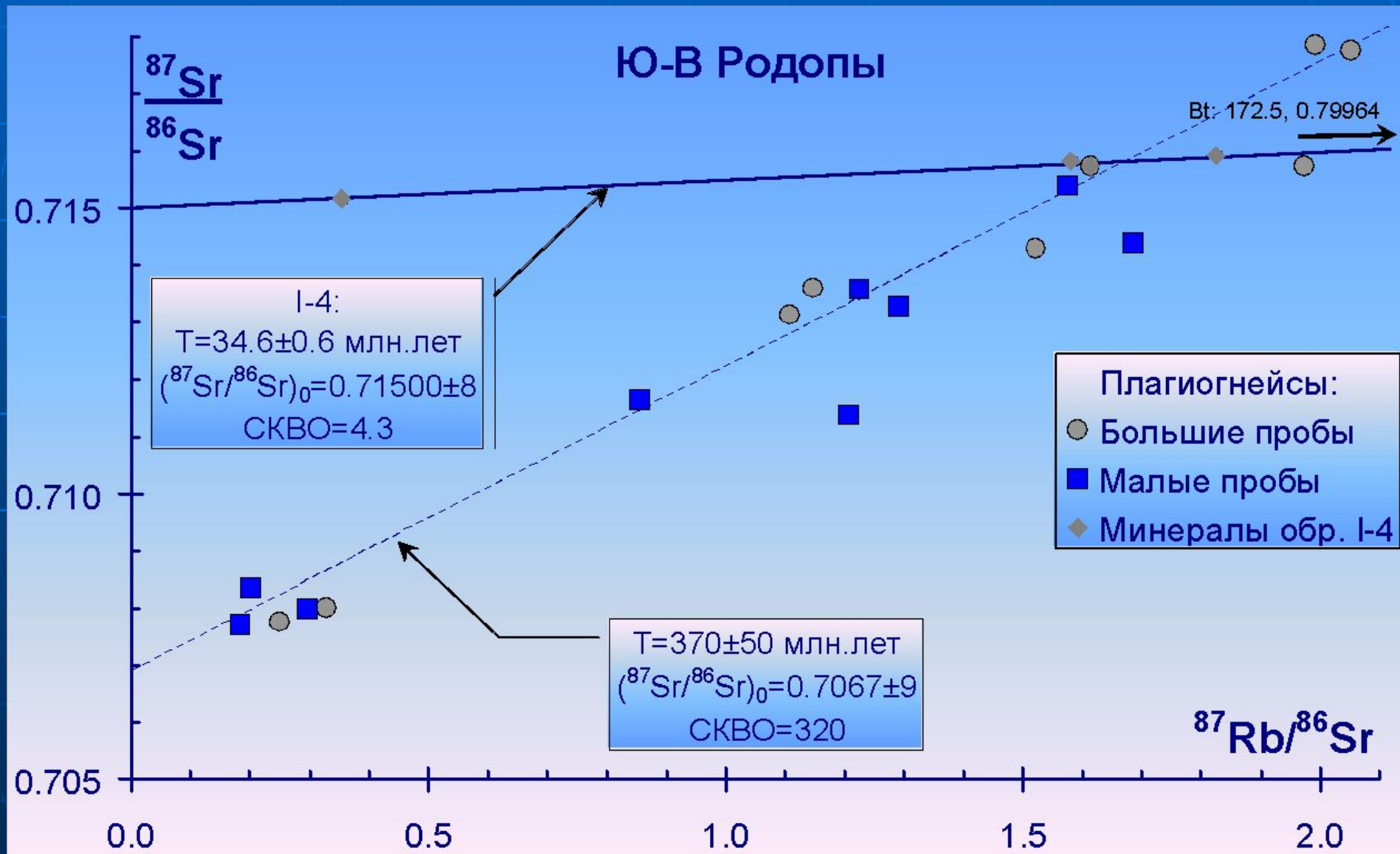
Wetherill G.W., Davis G.L., Lee-Hu C. Rb-Sr measurements on whole rocks and separated minerals from the Baltimore gneiss, Maryland. // Geol. Soc. Amer. Bull. 1968. V. 79. P. 757-762.

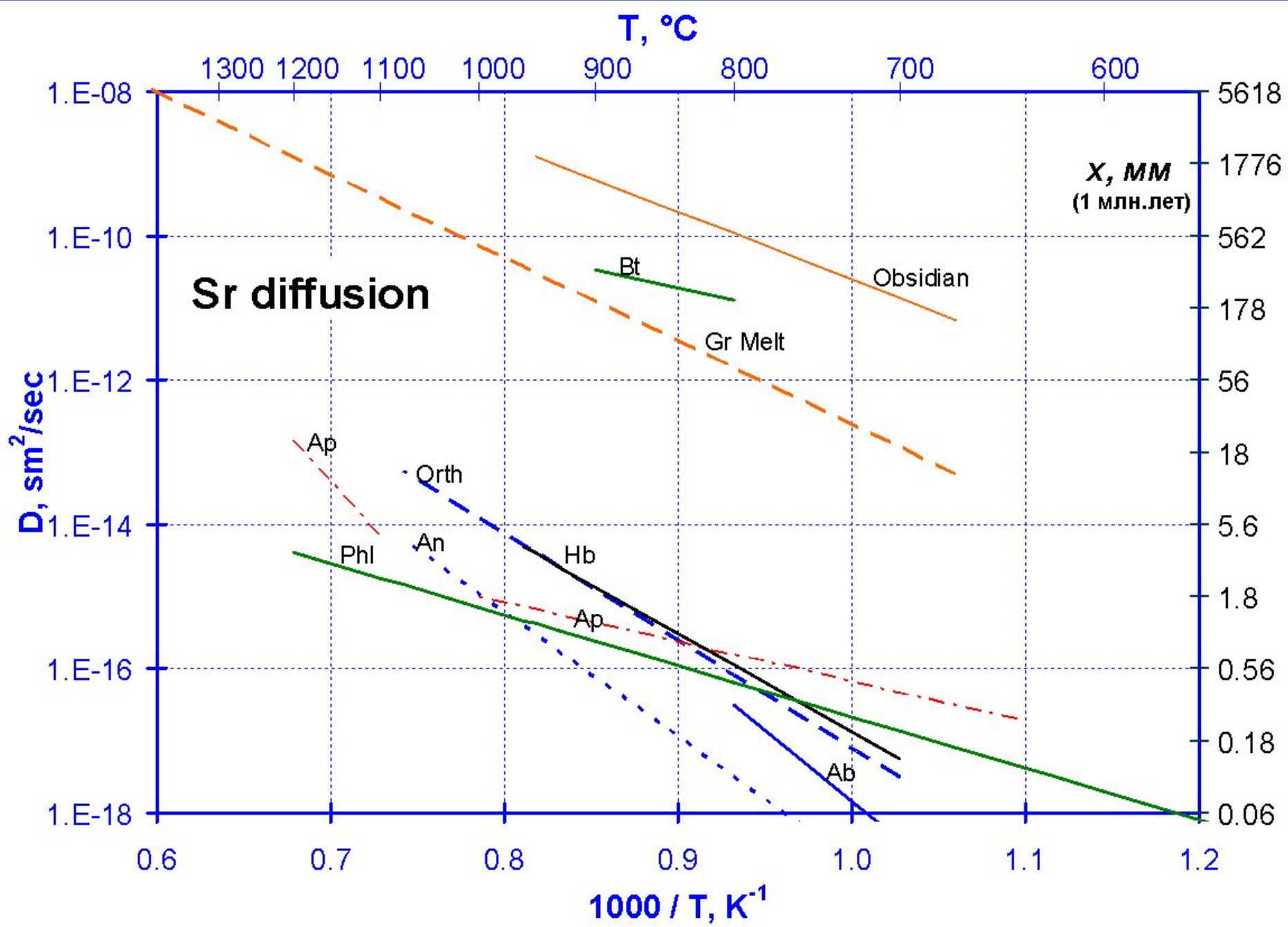


Grauert B. Rb-Sr isotopic study on whole rock and minerals from the Baltimore gneiss of the Phenix Dome, Baltimore County, Maryland.
// Ann. Rep. of the Director Dep. of Terrestrial Magnetism. 1973.
P.1003-1007.



Вейнбв И.М.р Костисин З.А. Буковиков В.А. В 60-вв-70изотоднаето
 били бгнейсори, тост СКВО Родри Болгари. // Доклади на
 Българсакта академия на науките. Т.45. № 10. 1992. С.65-68.





Как приблизительно оценить

- А) возможность датирования

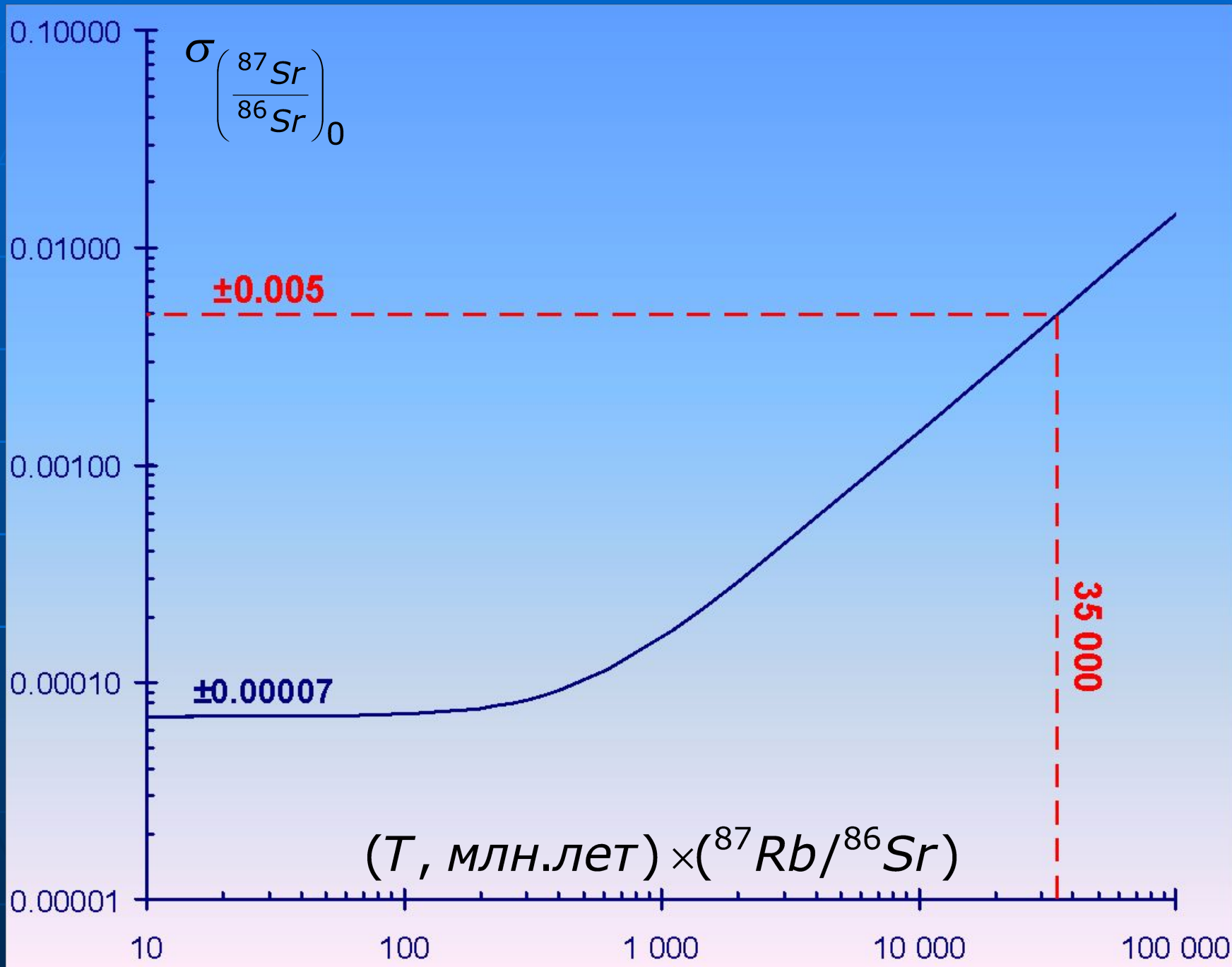
$$\left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}}\right)_{\text{rad}} = \frac{{}^{87}\text{Rb}}{{}^{86}\text{Sr}} \cdot [\exp(\lambda \cdot t) - 1] \approx 2.9 \cdot \frac{\text{Rb}}{\text{Sr}} \cdot \lambda \cdot t \quad (\gg \sigma_{({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})})$$

- Б) возможную погрешность начального изотопного отношения

$$\left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}}\right)_0 \approx \frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} - \frac{{}^{87}\text{Rb}}{{}^{86}\text{Sr}} \cdot \lambda \cdot t$$

$$\sigma_{\left({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}\right)_0}^2 = \sigma_{\left({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}\right)}^2 + \sigma_{\left({}^{87}\text{Rb}/{}^{86}\text{Sr}\right)}^2 \cdot (\lambda \cdot t)^2 + \sigma_t^2 \cdot \left({}^{87}\text{Rb}/{}^{86}\text{Sr} \cdot \lambda\right)^2$$

$$\sigma_{\left({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}\right)_0}^2 = (0.00007)^2 + (2.9 \cdot \text{Rb}/\text{Sr} \cdot 0.01 \cdot \lambda \cdot t)^2 + 0$$



Опробование для изохронного датирования

Можно анализировать:

- Образцы породы в целом (используется геохимическая гетерогенность всего геологического тела)
 - Плюсы:
 - простота подготовки проб;
 - устойчивость изотопной системы к умеренным термальным нарушениям.
 - Минусы:
 - При низких Rb/Sr может проявляться начальная изотопная гетерогенность;
 - При метаморфизме высоких ступеней система нарушается, но к новому равновесию не приходит.

Опробование для изохронного датирования

Можно анализировать:

- Минералы (используется различный состав минералов)
 - Плюсы:
 - Контрастные Rb/Sr;
 - Чаще соблюдается начальная изотопная гомогенность.
 - Минусы:
 - Необходимо выделение минералов;
 - Не всегда имеется достаточно много разных минералов.

Опробование для изохронного датирования

Можно анализировать:

- Фракции минералов, выделенные по физ. свойствам (используется химическая гетерогенность минералов)
 - Плюсы:
 - Можно датировать породы с ограниченным минеральным составом, рудные жилы.
 - Чаще соблюдается начальная изотопная гомогенность.
 - Минусы:
 - Возможно лишь для минералов с высокими Rb/Sr отношениями.

Опробование для изохронного датирования

Можно анализировать:

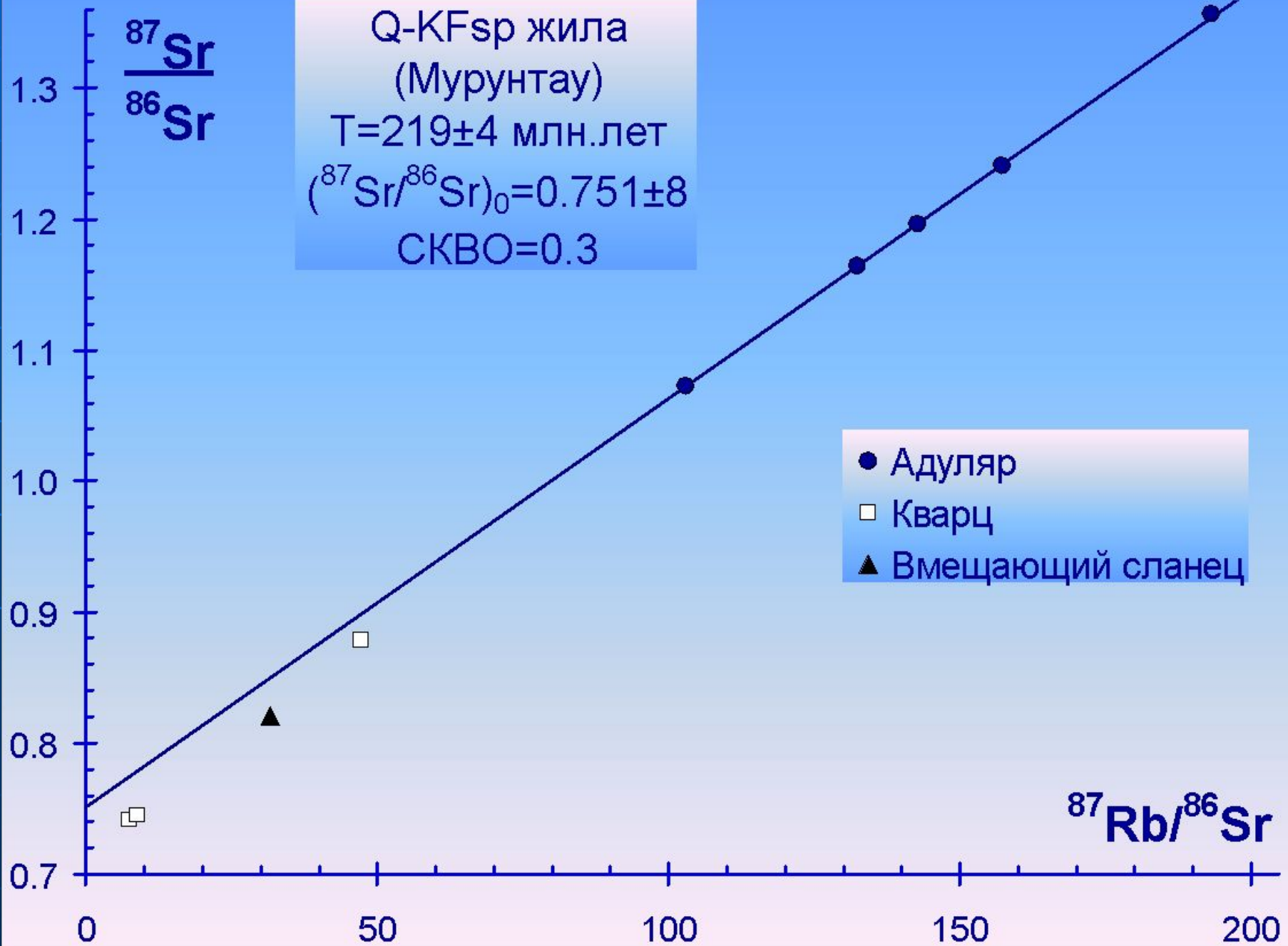
- Фракции породы, выделенные по физ. свойствам (для мелкозернистых и стекловатых пород)
 - Нечто среднее между двумя предыдущими способами опробования

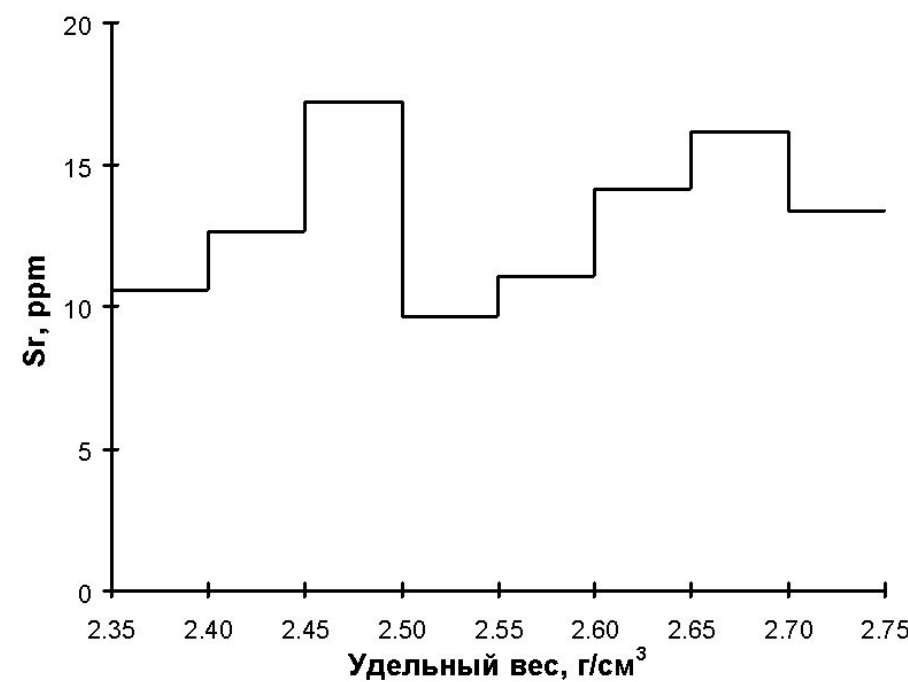
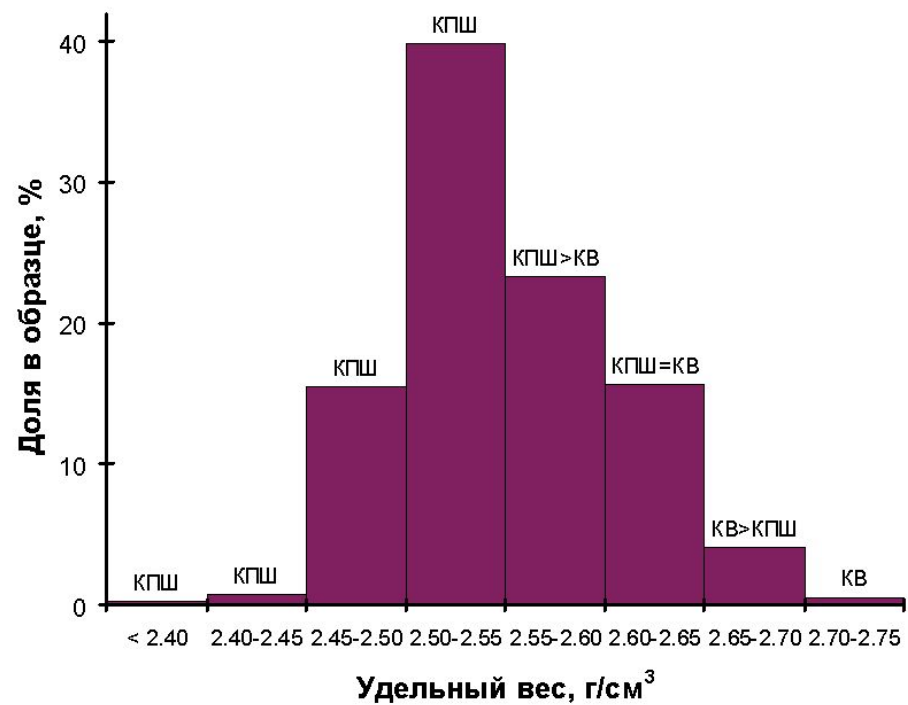
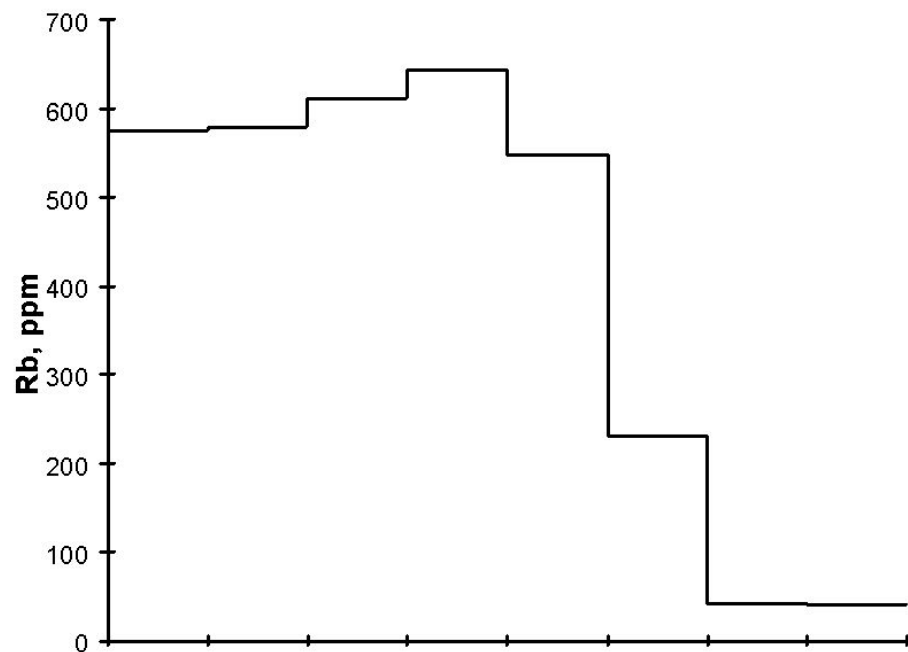
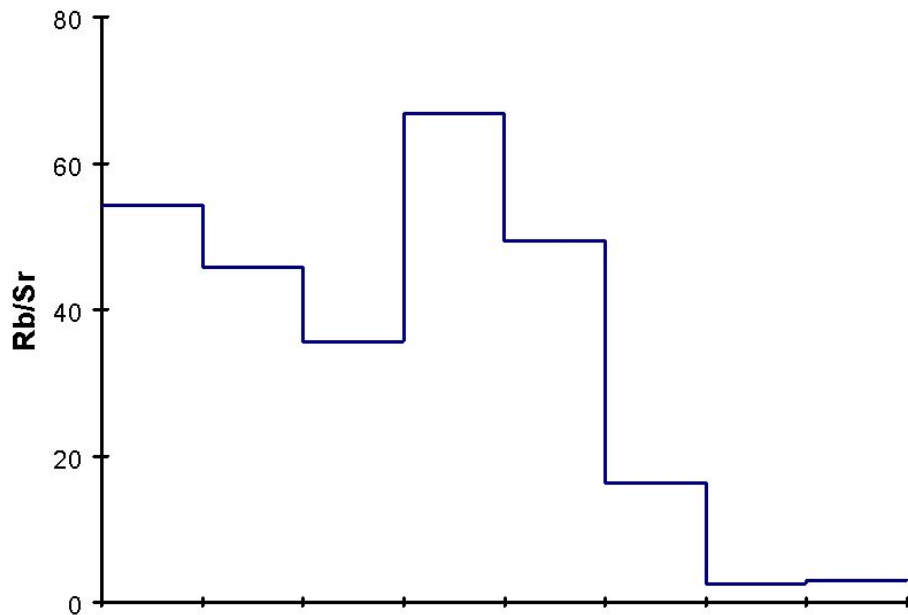
$\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}$

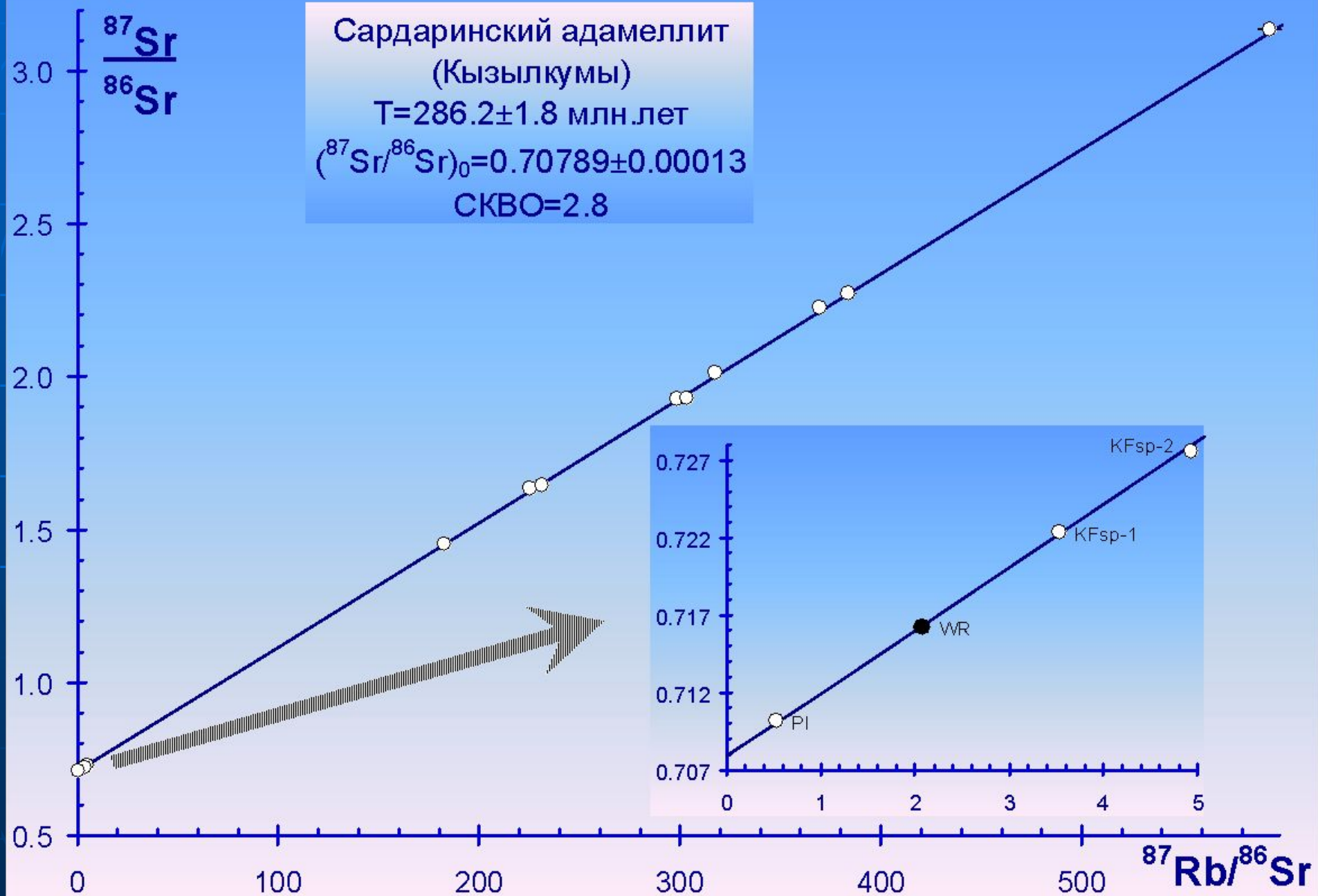
Q-KFsp жила
(Мурунтау)
 $T=219\pm 4$ млн.лет
 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0=0.751\pm 8$
СКВО=0.3

- Адуляр
- Кварц
- ▲ Вмещающий сланец

$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$



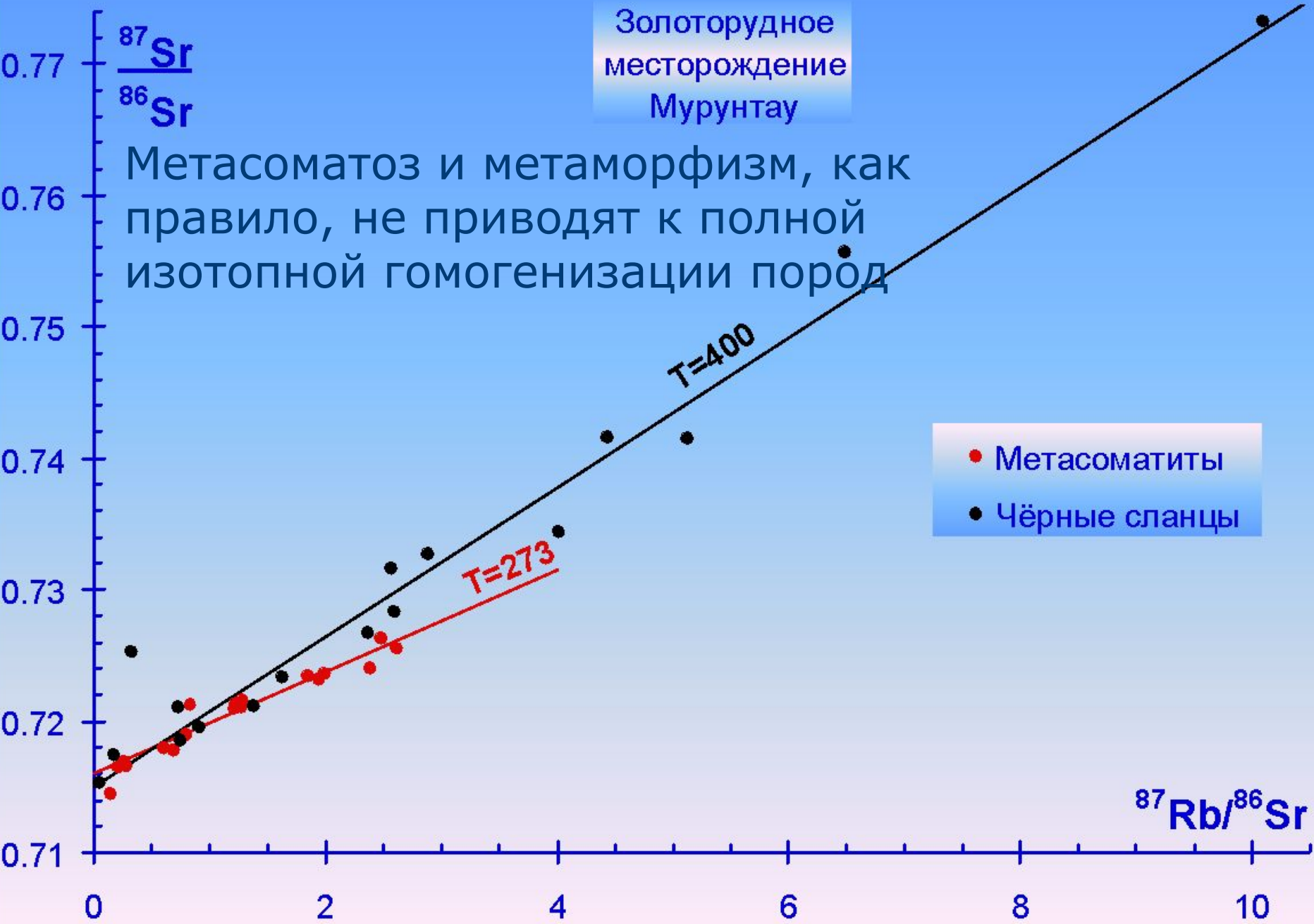




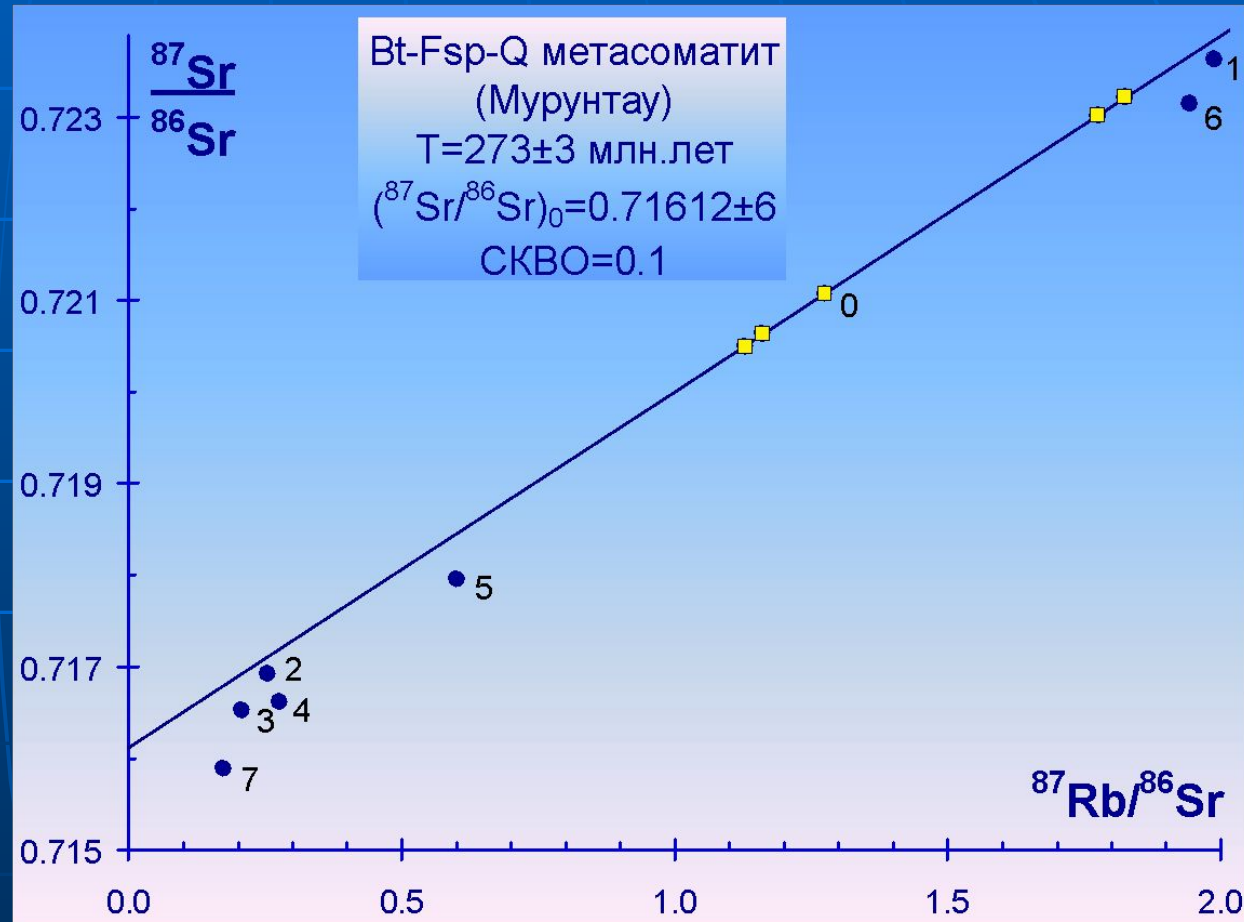
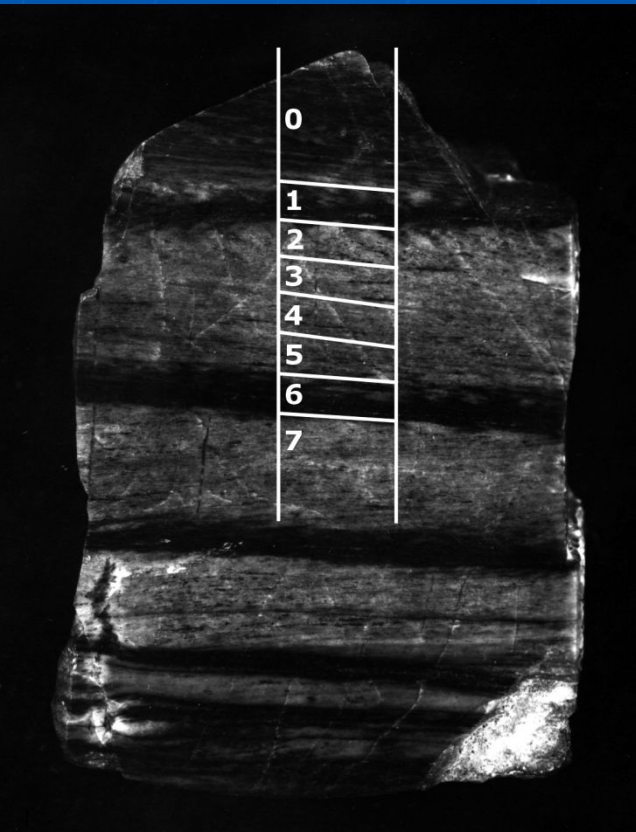
Золоторудное
месторождение
Мурунтау

Метасоматоз и метаморфизм, как
правило, не приводят к полной
изотопной гомогенизации пород

- Метасоматиты
- Чёрные сланцы

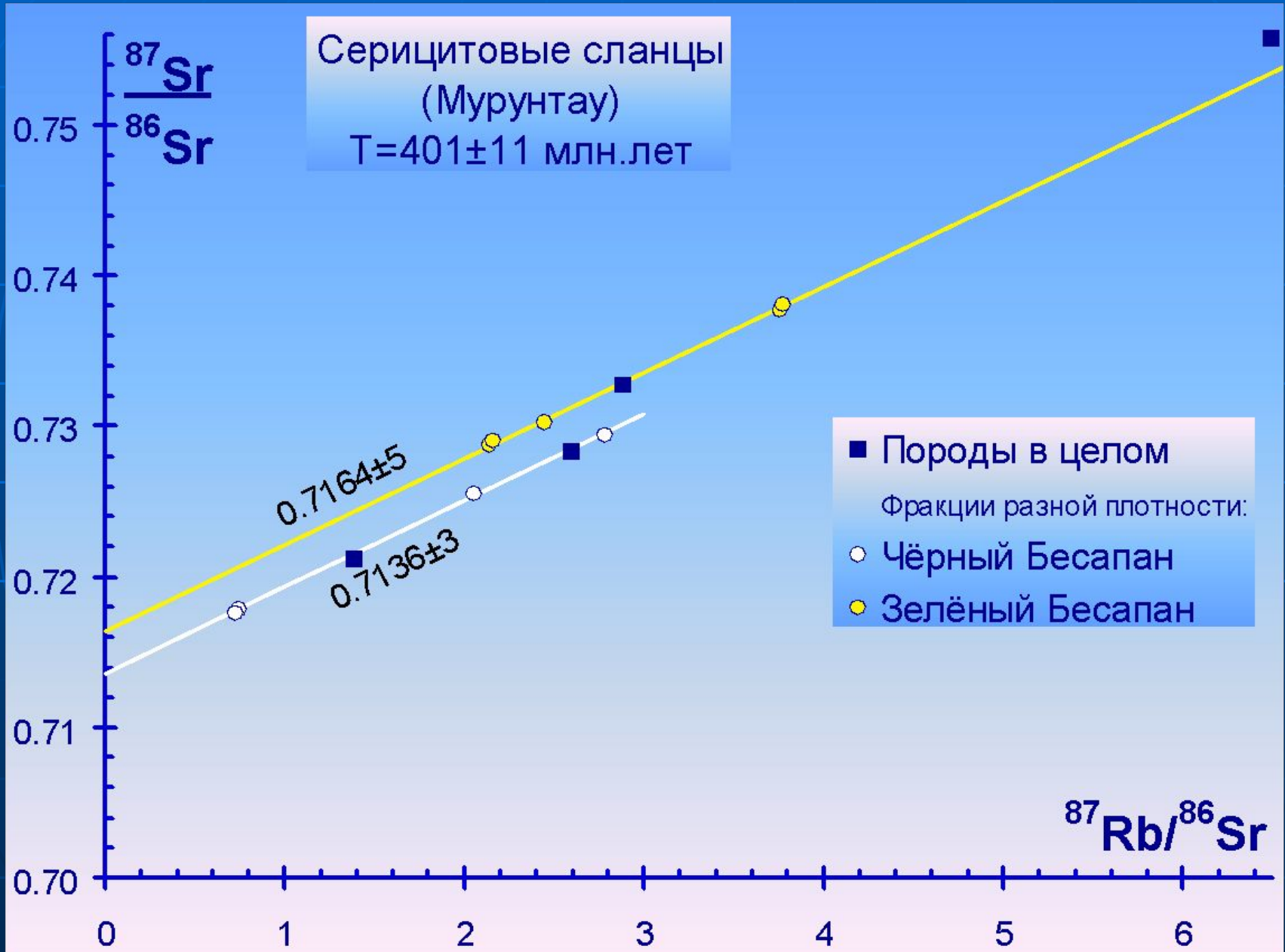


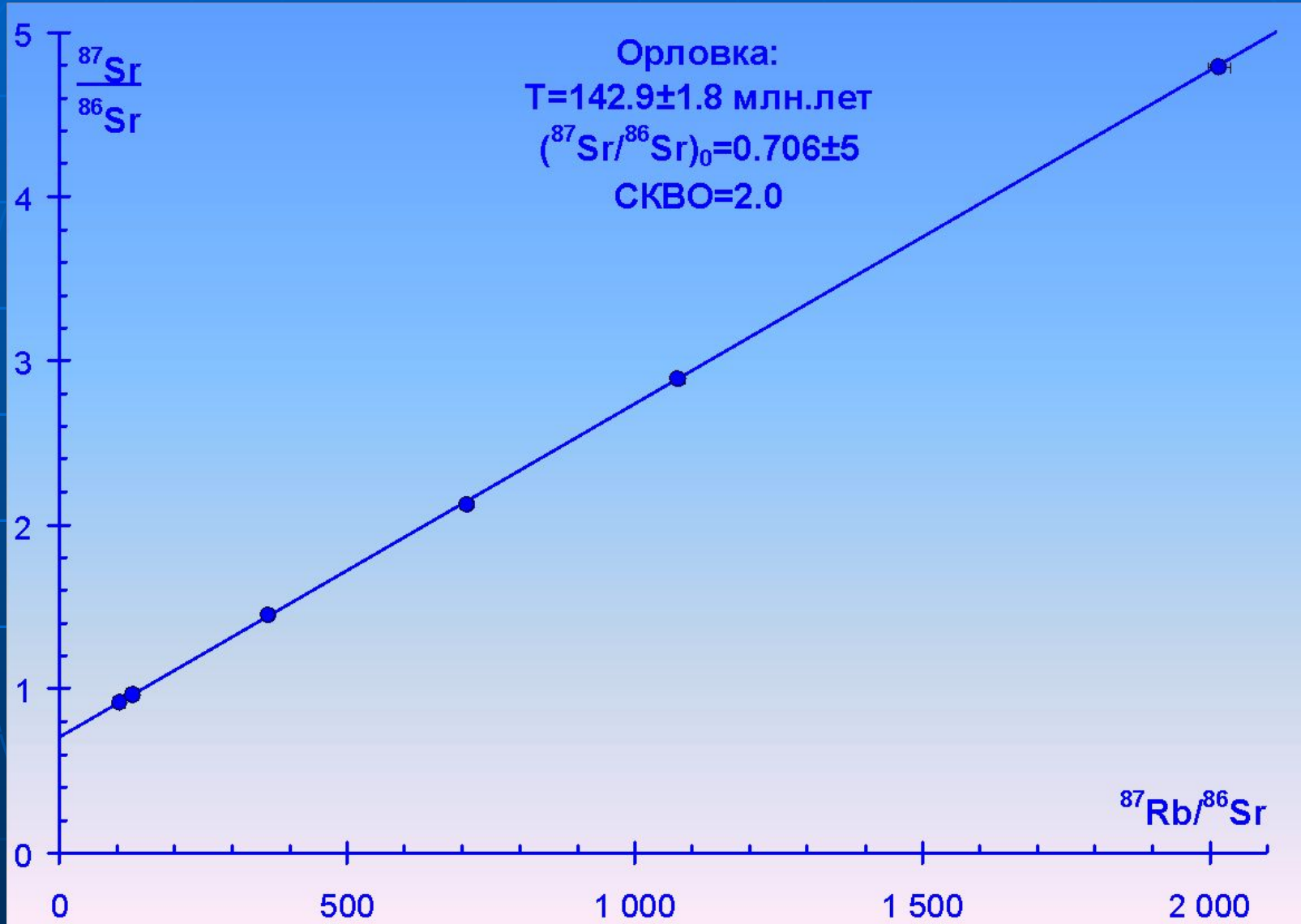
Bt-KFsp метасоматит (Мурунтау)

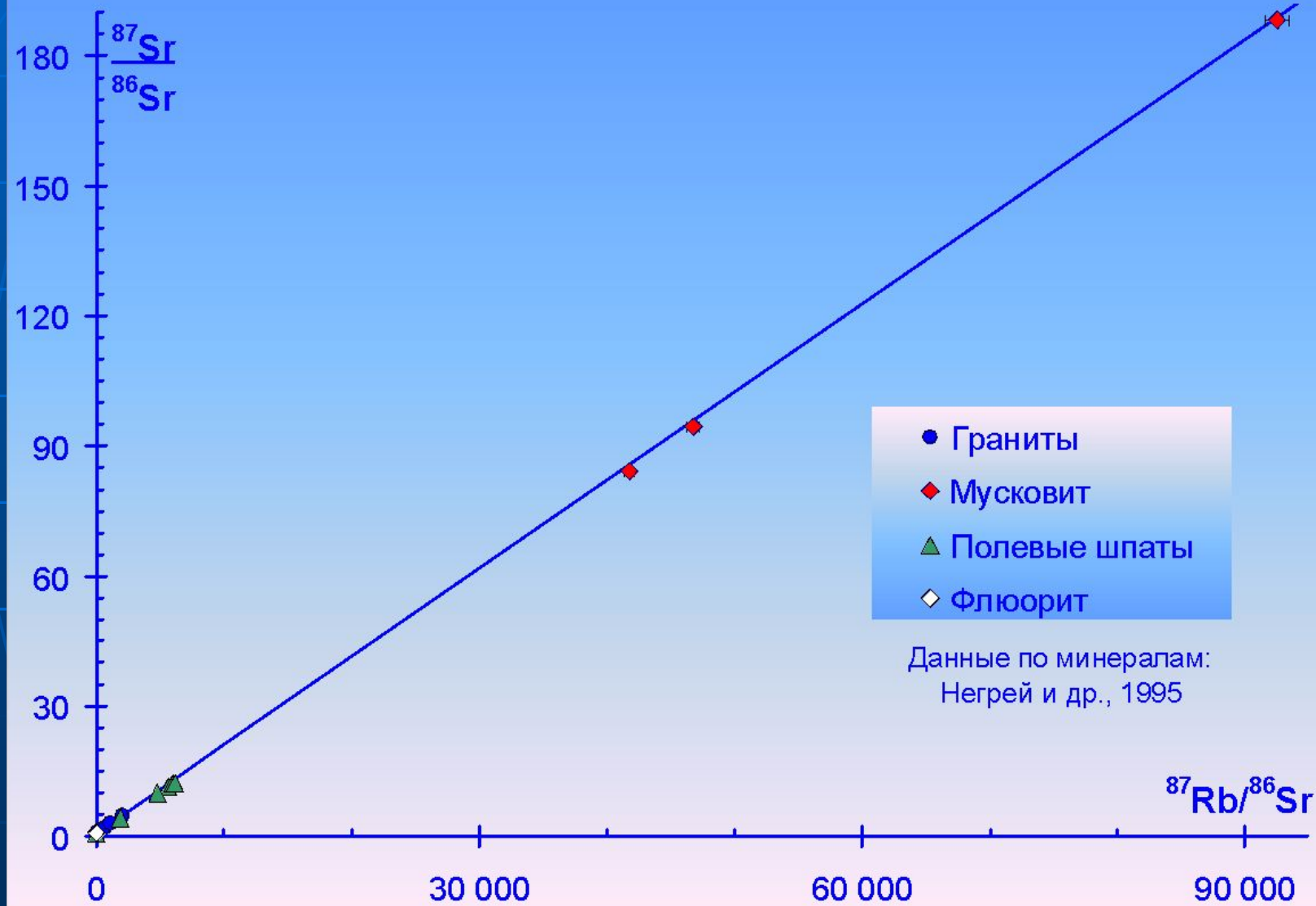


Метасоматоз, как правило, не приводит к изотопной гомогенизации пород даже в масштабе сантиметров

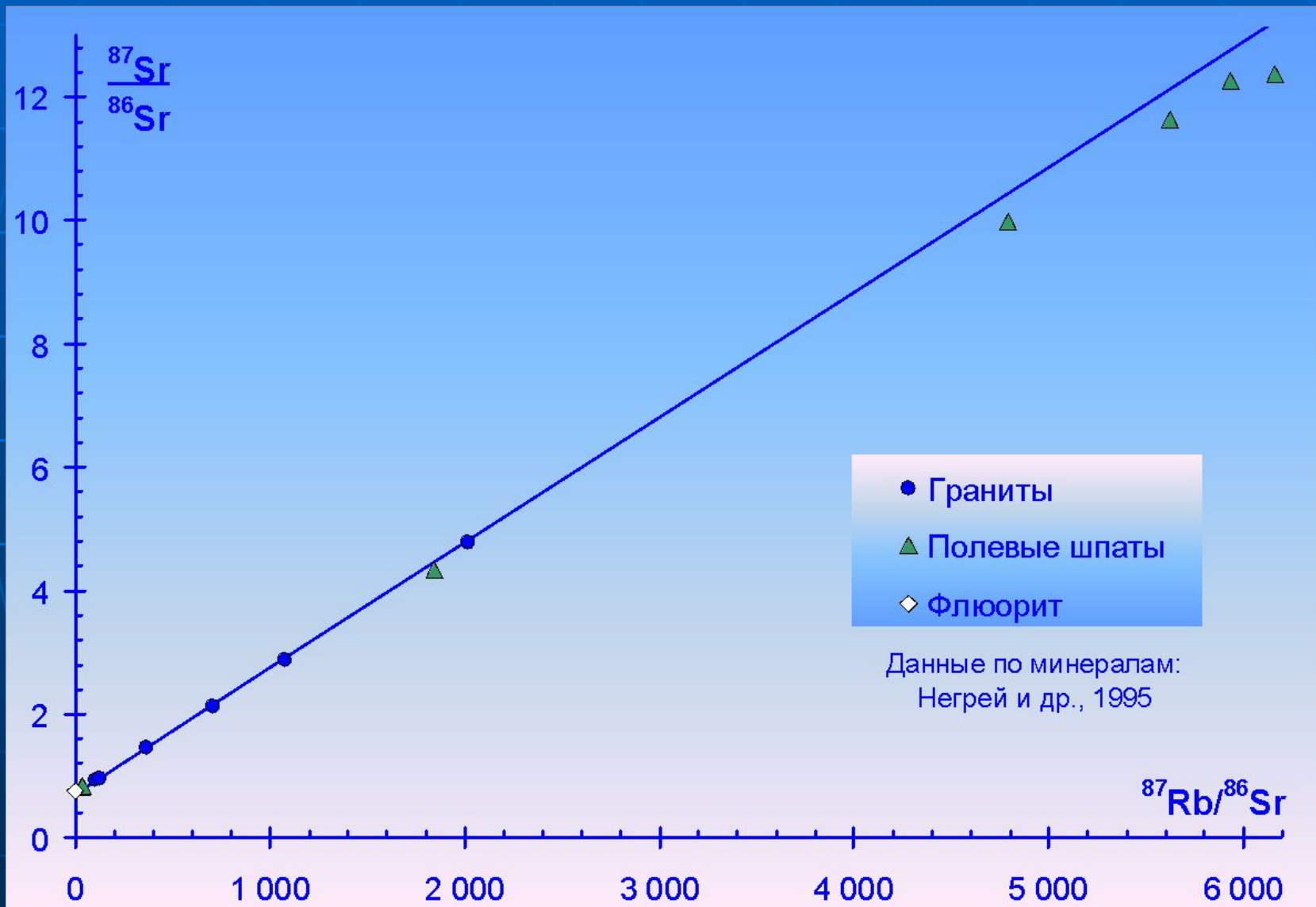
Метаосадочные породы



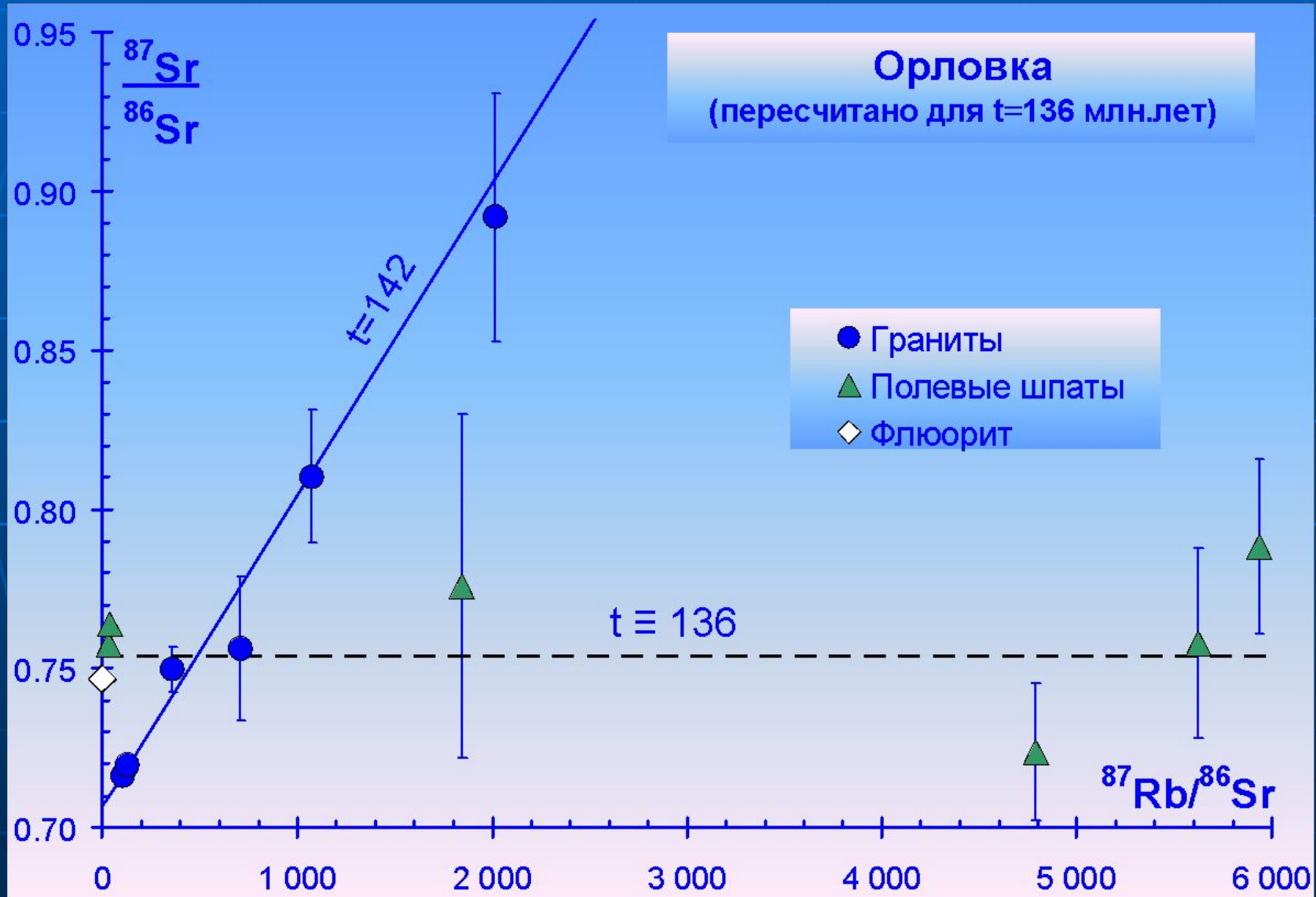




Rb-Sr система слюд закрыта, а полевых шпатов – нарушена



$$\left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}}\right)_t = \frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} - \frac{{}^{87}\text{Rb}}{{}^{86}\text{Sr}} \cdot [\exp(\lambda \cdot t) - 1]$$



Метод изотопного разбавления

- используется для определения концентрации элемента в образце

natural	tracer	R_t/R_n
$(^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb})_n = 2.593$	$(^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb})_t = 430$	166
$(^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_n = 0.05648$	$(^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_t = 16.42$	291

Пусть A, B, C, D ... – изотопы; x, y, z ... - их отношения:

$$x = \frac{[B]}{[A]}; \quad y = \frac{[C]}{[A]}; \quad z = \frac{[D]}{[A]} \boxtimes$$

Индексами обозначим:

n – природный элемент,

t – трасер,

m – их смесь.

- P_n – вес образца и P_t – вес трасера.

$$x_m = \frac{B_m}{A_m} = \frac{B_t + B_n}{A_t + A_n} = \frac{[A]_t P_t x_t + [A]_n P_n x_n}{[A]_t P_t + [A]_n P_n} \quad ([B] = [A] \cdot x)$$

B, A – количества; $[B], [A]$ – концентрации.

$$x_m [A]_t P_t + x_m [A]_n P_n = [A]_t P_t x_t + [A]_n P_n x_n$$

$$\frac{[A]_n P_n}{[A]_t P_t} = \frac{x_t - x_m}{x_m - x_n}$$

$$\frac{x_t - x_m}{x_m - x_n} = \frac{y_t - y_m}{y_m - y_n} = \frac{z_t - z_m}{z_m - z_n} = \frac{P_n [A]_n}{P_t [A]_t}$$

для рубидия :

$$\frac{z_t - z_m}{z_t(z_m - z_n)} = \frac{P_n [^{87}\text{Rb}]_n}{P_t^{Rb} [^{85}\text{Rb}]_t}, \quad \text{где } z = {}^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}$$

$$[^{87}\text{Rb}]_n = [^{85}\text{Rb}]_t \frac{P_t^{Rb}}{P_n} F_{Rb}, \quad \text{где } F_{Rb} = \frac{z_t - z_m}{z_t(z_m - z_n)}$$

для стронция :

$$\frac{z_t - z_m}{z_t(z_m - z_n)} = \frac{P_n [^{86}\text{Sr}]_n}{P_t^{Sr} [^{84}\text{Sr}]_t}, \quad \text{где } z = {}^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$$

$$[^{86}\text{Sr}]_n = [^{84}\text{Sr}]_t \frac{P_t^{Sr}}{P_n} F_{Sr}, \quad \text{где } F_{Sr} = \frac{z_t - z_m}{z_t(z_m - z_n)}$$

$$\left[\frac{{}^{87}\text{Rb}}{{}^{86}\text{Sr}} \right]_n = \frac{[^{85}\text{Rb}]_t}{[^{84}\text{Sr}]_t} \frac{P_t^{Rb}}{P_t^{Sr}} \frac{F_{Rb}}{F_{Sr}}$$

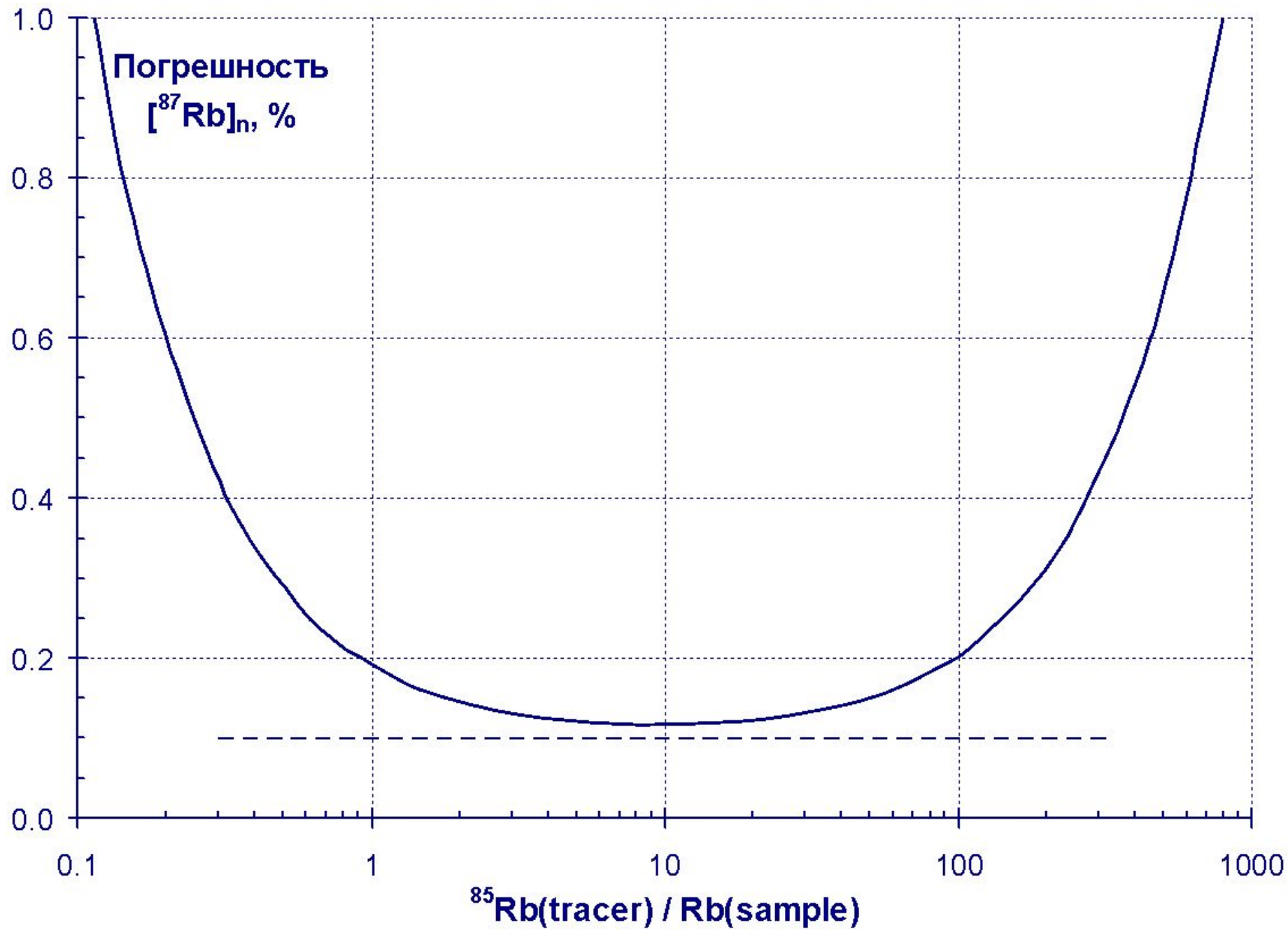
$$\left[\frac{{}^{87}\text{Rb}}{{}^{86}\text{Sr}} \right]_n = \left[\frac{{}^{85}\text{Rb}}{{}^{84}\text{Sr}} \right]_t \times \frac{F_{Rb}}{F_{Sr}} - \text{для смешанного трасера}$$

Достоинства метода изотопного разбавления:

- отсутствует мешающее влияние других элементов (матрицы);
- высокая чувствительность;
- не требуется количественного выделения элемента из смеси;
- если элемент имеет больше двух природных изотопов, то можно определять не только его концентрацию, но и изотопный состав (метод двойного изотопного разбавления).

Трудности метода изотопного разбавления:

- необходима высокая точность определения изотопного состава и концентрации трасера;
- необходимо обеспечить постоянный состав трасера во времени;
- необходимо полное перемешивание растворов трасера и образца;
- необходимо соблюдать некоторое оптимальное соотношение между образцом и трасером.



Смешение в геохимии изотопов

- Пусть смешиваются два вещества – 1 и 2.

$$f = \frac{P_1}{P_1 + P_2}$$

если $P_1 + P_2 = 1$, то $P_1 = f$, $P_2 = 1 - f$

$$x_m = \frac{B_m}{A_m} = \frac{B_1 + B_2}{A_1 + A_2} = \frac{[A]_1 \cdot x_1 \cdot f + [A]_2 \cdot x_2 \cdot (1 - f)}{[A]_1 \cdot f + [A]_2 \cdot (1 - f)}$$

$$f = \frac{[A]_2(x_m - x_2)}{[A]_1(x_1 - x_m) + [A]_2(x_m - x_2)}$$

$$f = \frac{[Sr]_2[(^{87}Sr/^{86}Sr)_m - (^{87}Sr/^{86}Sr)_2]}{[Sr]_1[(^{87}Sr/^{86}Sr)_1 - (^{87}Sr/^{86}Sr)_m] + [Sr]_2[(^{87}Sr/^{86}Sr)_m - (^{87}Sr/^{86}Sr)_2]}$$

Графическое представление двухкомпонентного смещения

$\alpha \cdot x + \beta \cdot xy + \gamma \cdot y + \delta = 0$,
где x и y – некоторые
параметры, откладываемые
по абсциссе и ординате

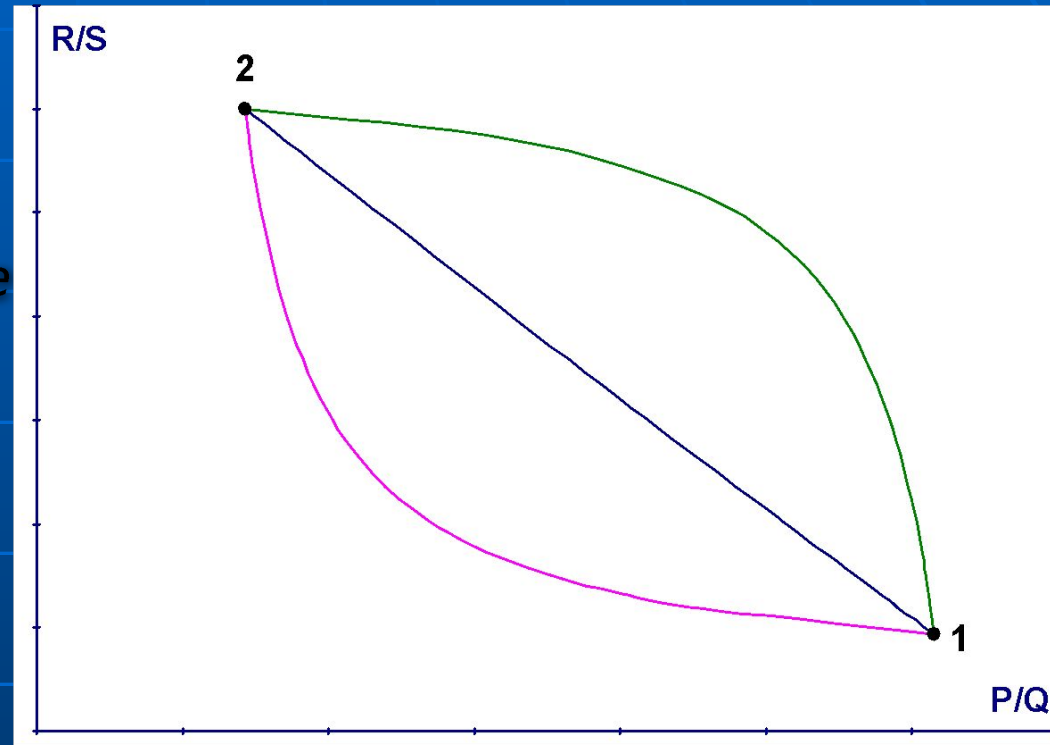
Если в общем случае

$$x = \frac{P}{Q} \text{ и } y = \frac{R}{S},$$

$$\alpha = Q_1 R_2 - Q_2 R_1; \quad \gamma = P_1 S_2 - P_2 S_1;$$

$$\beta = Q_2 S_1 - Q_1 S_2; \quad \delta = P_2 R_1 - P_1 R_2.$$

гипербола вырождается в прямую, если $\beta \equiv 0$



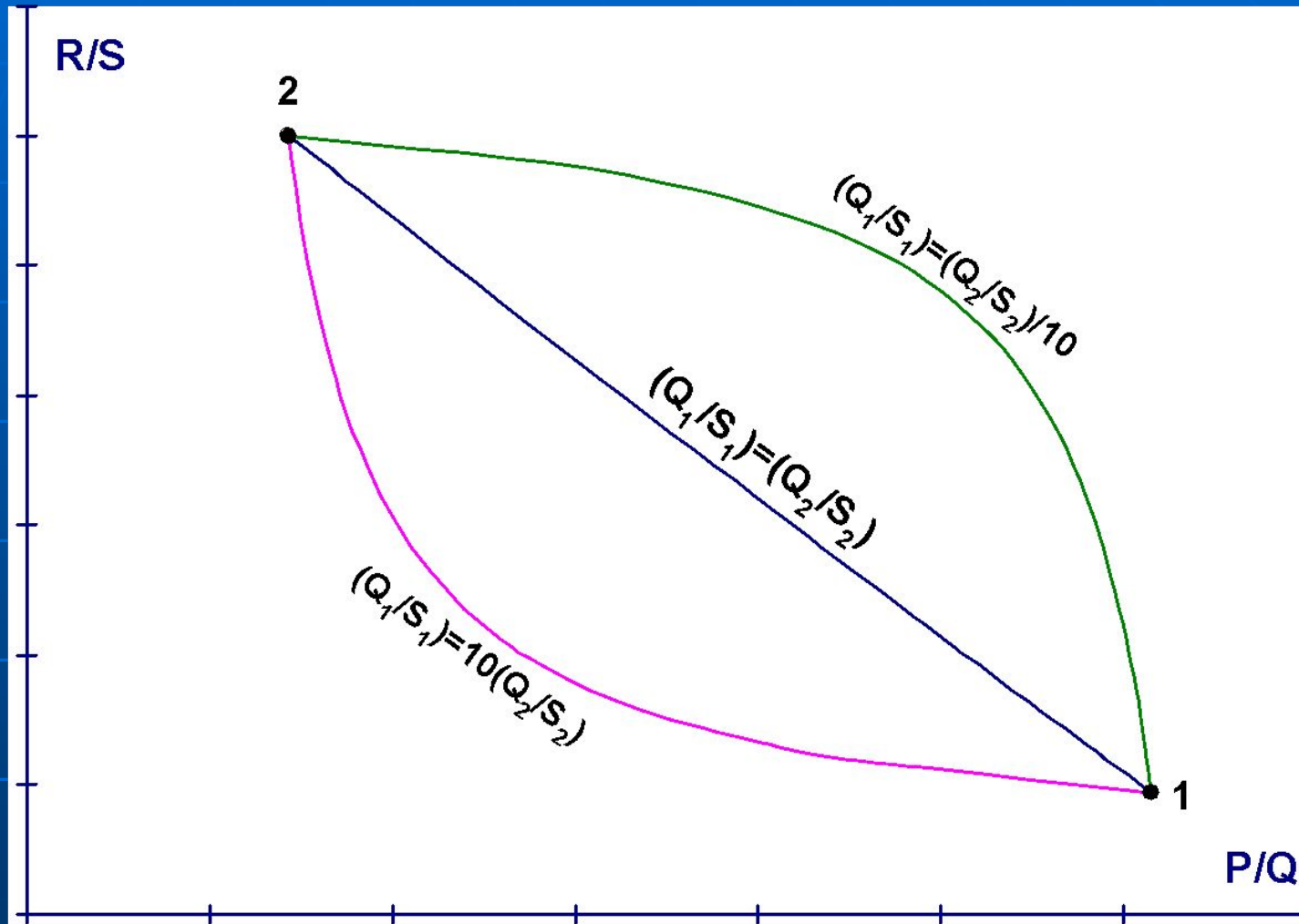
$\beta \equiv 0,$

если :

$$\left(\frac{Q_1}{S_1}\right) = \left(\frac{Q_2}{S_2}\right)$$

$$Q \equiv S$$

$$Q \equiv S = 1$$



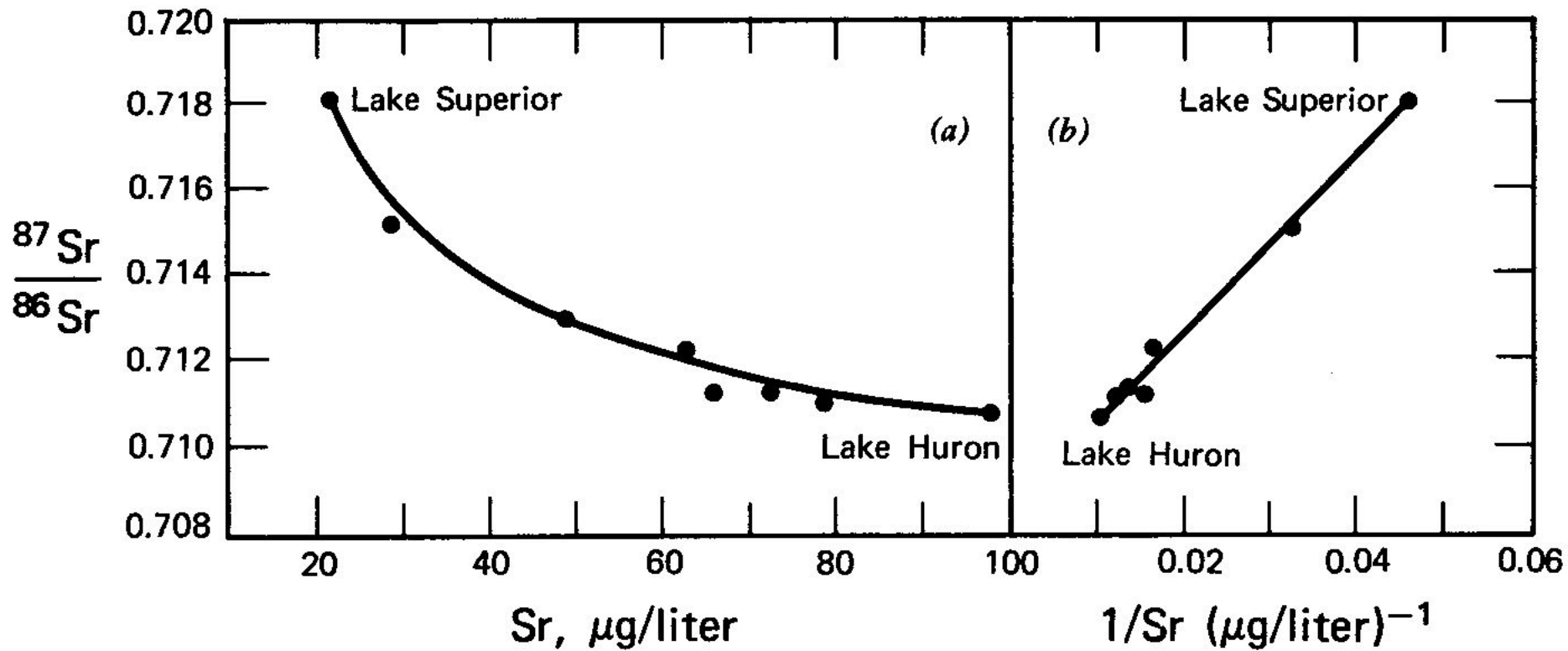
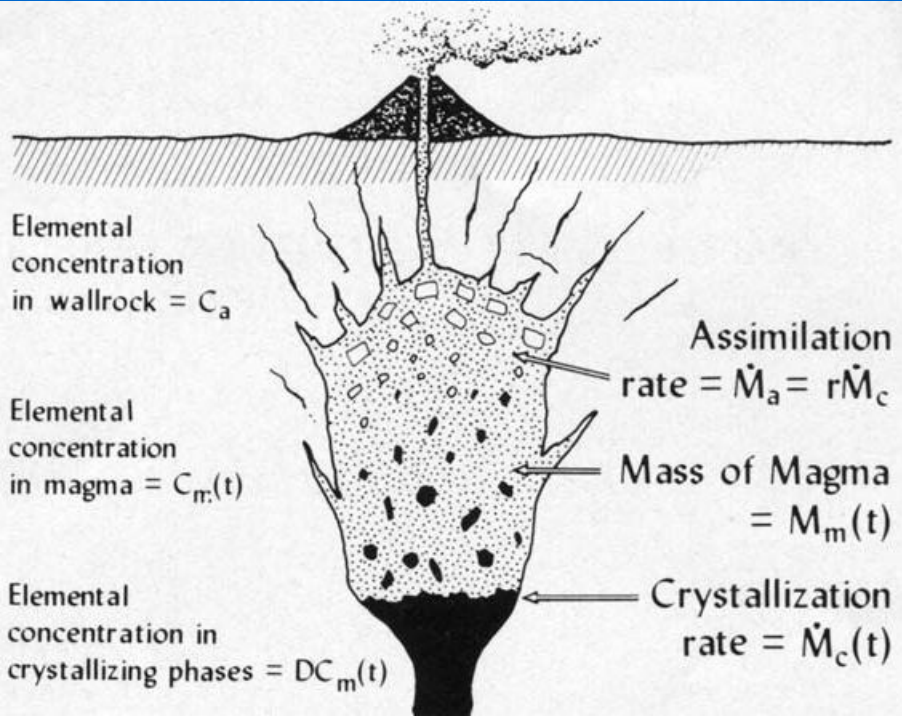


FIGURE 7.2 (a) Hyperbolic mixing curve defined by $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios and strontium concentrations of water samples from the North Channel of Lake Huron, Canada. (b) Plot of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios and the reciprocals of the strontium concentration which fit a straight line. The equation of this line is given in the text and was used to plot the hyperbola in part (a) of this diagram. (Data from Faure et al., 1967.)

- Простое двухкомпонентное смешение (без химического взаимодействия) – явление крайне редкое в геологии, уверенно прослеживается только в низкотемпературных процессах
- Нередко за тренды смешения принимают тренды дифференциации
- Смешение + дифференциация \neq смешение



$\mu(t) = C_m(t) \cdot M_m(t)$ – масса элемента

M_m, M_a, M_c – масса

C_m, C_a, C_c – концентрация элемента

R_m, R_a, R_c – изотопное отношение элемента

Индексы:

m – расплав

c – кристаллы

a – контаминант (ассимилируемое вещество)

$$C_c = D \cdot C_m$$

DePaolo D.J. 1981.
 EPSL. V.53.
 pp.189-202

\dot{M}_a, \dot{M}_c – скорости ассимиляции и кристаллизации

$$r = \dot{M}_a / \dot{M}_c$$

$$d\mu = C_m \frac{dM_m}{dt} + M_m \frac{dC_m}{dt} = \dot{M}_a C_a - \dot{M}_c D \cdot C_m$$

$$\frac{dC_m}{dt} = \frac{\dot{M}_a}{M_m} (C_a - C_m) - \frac{\dot{M}_c}{M_m} (D - 1) \cdot C_m$$

$$\frac{C_m}{C_m^0} = F^{-z} + \left(\frac{r}{r-1} \right) \frac{C_a}{z \cdot C_m^0} (1 - F^{-z}),$$

где: $F = \frac{M_m}{M_m^0}; \quad z = \frac{r+D-1}{r-1}$

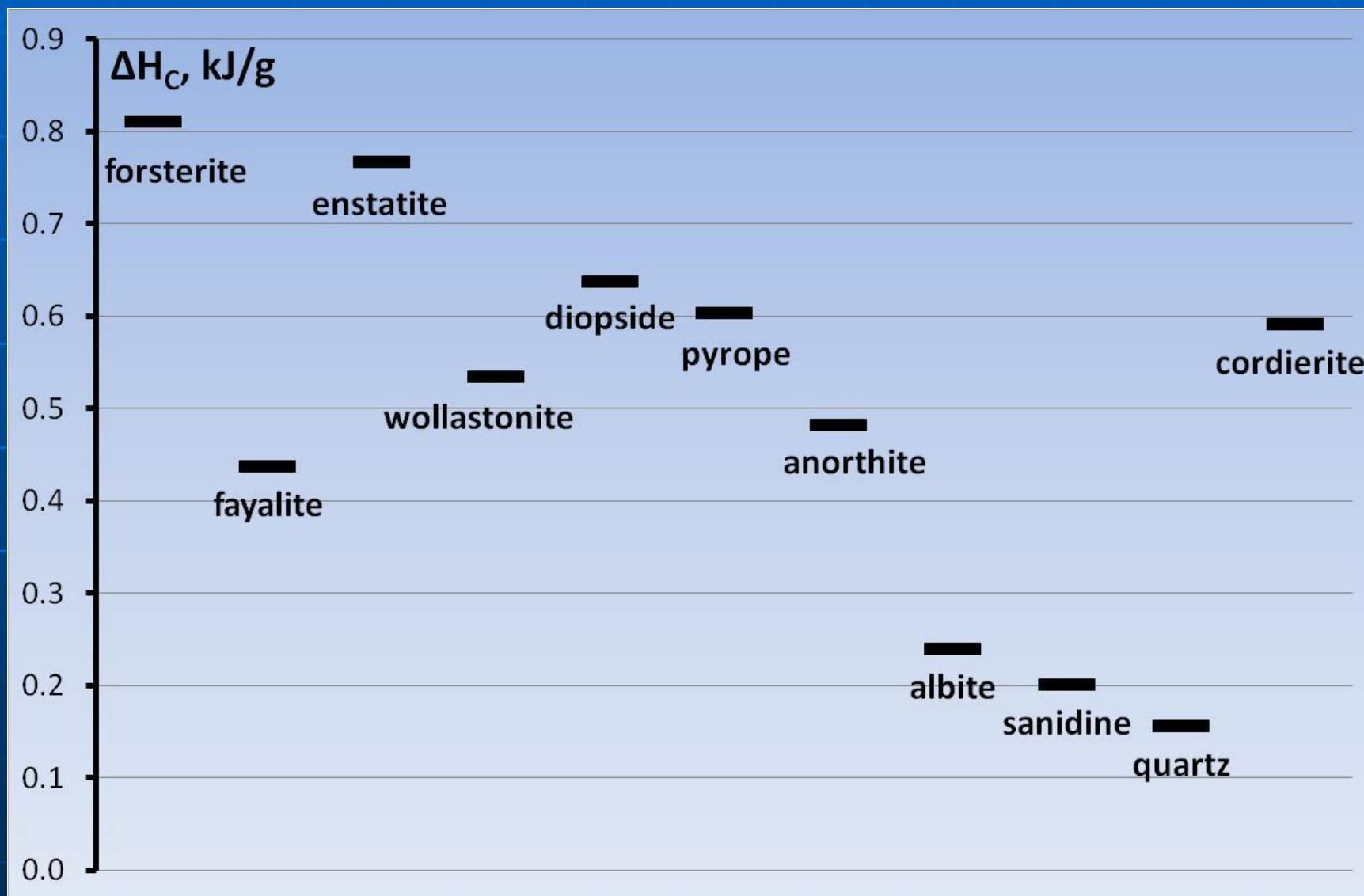
Справедливо при
 $r \neq 1$ и $r \neq 1-D$

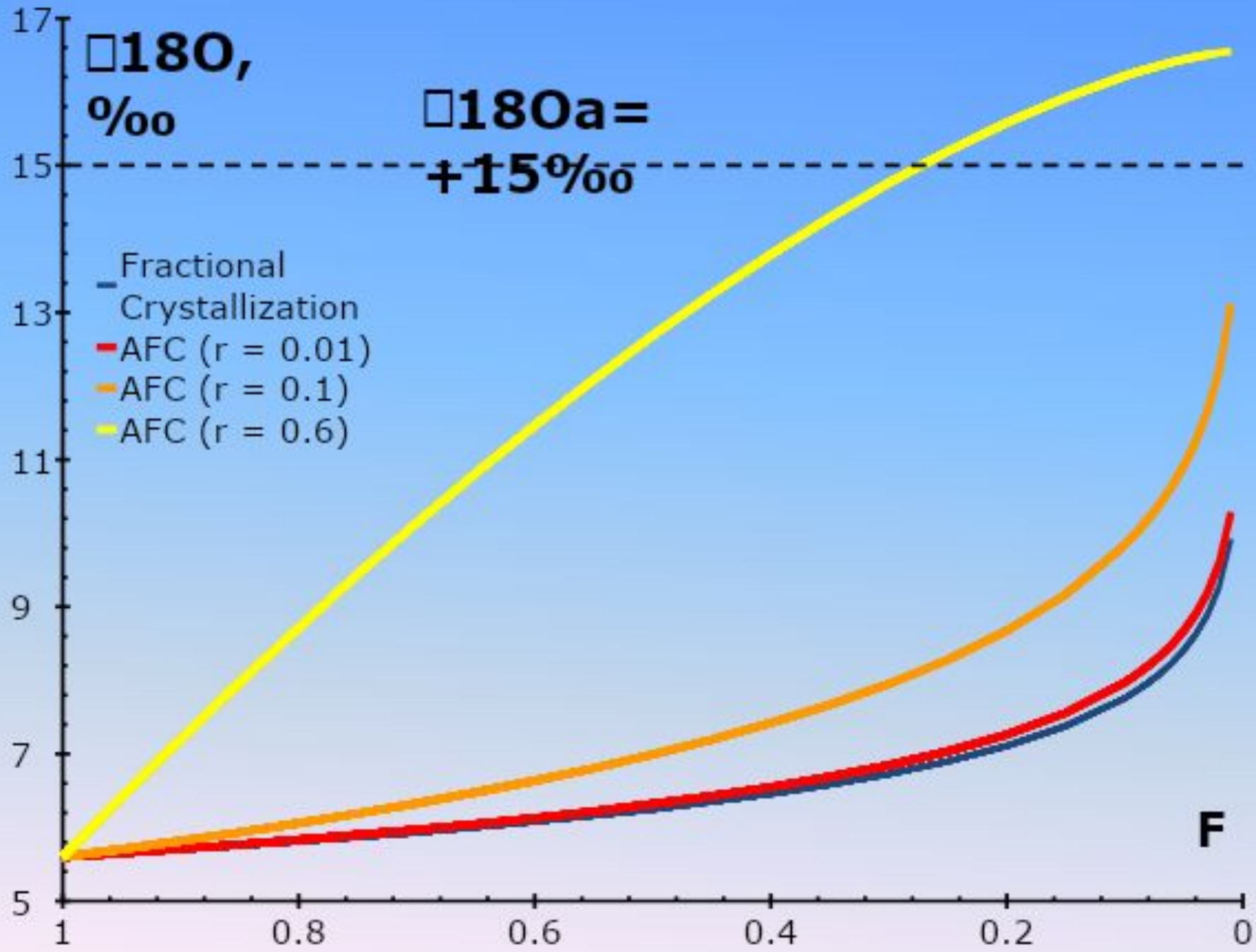
$$\frac{R_m - R_m^0}{R_a - R_m^0} = 1 - \frac{C_m^0}{C_m} F^{-z}$$

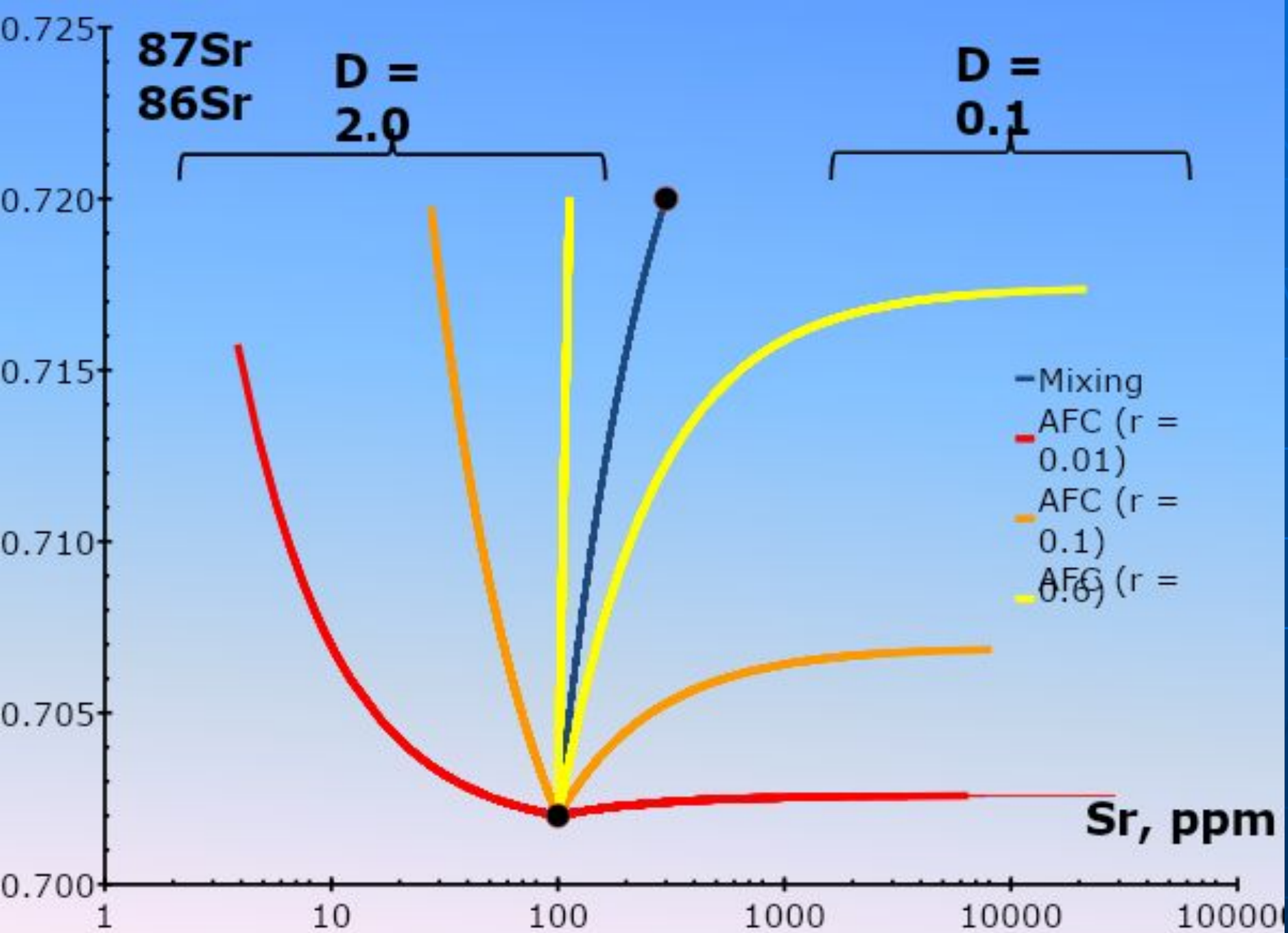
для кислорода $C_m \approx C_a \approx C_c$

$$\delta_m = \delta_m^0 + \left(\delta_a - \delta_m^0 - \frac{\Delta}{r} \right) \cdot \left(1 - F^{\left(\frac{r}{1-r} \right)} \right)$$

Теплоты кристаллизации породообразующих минералов



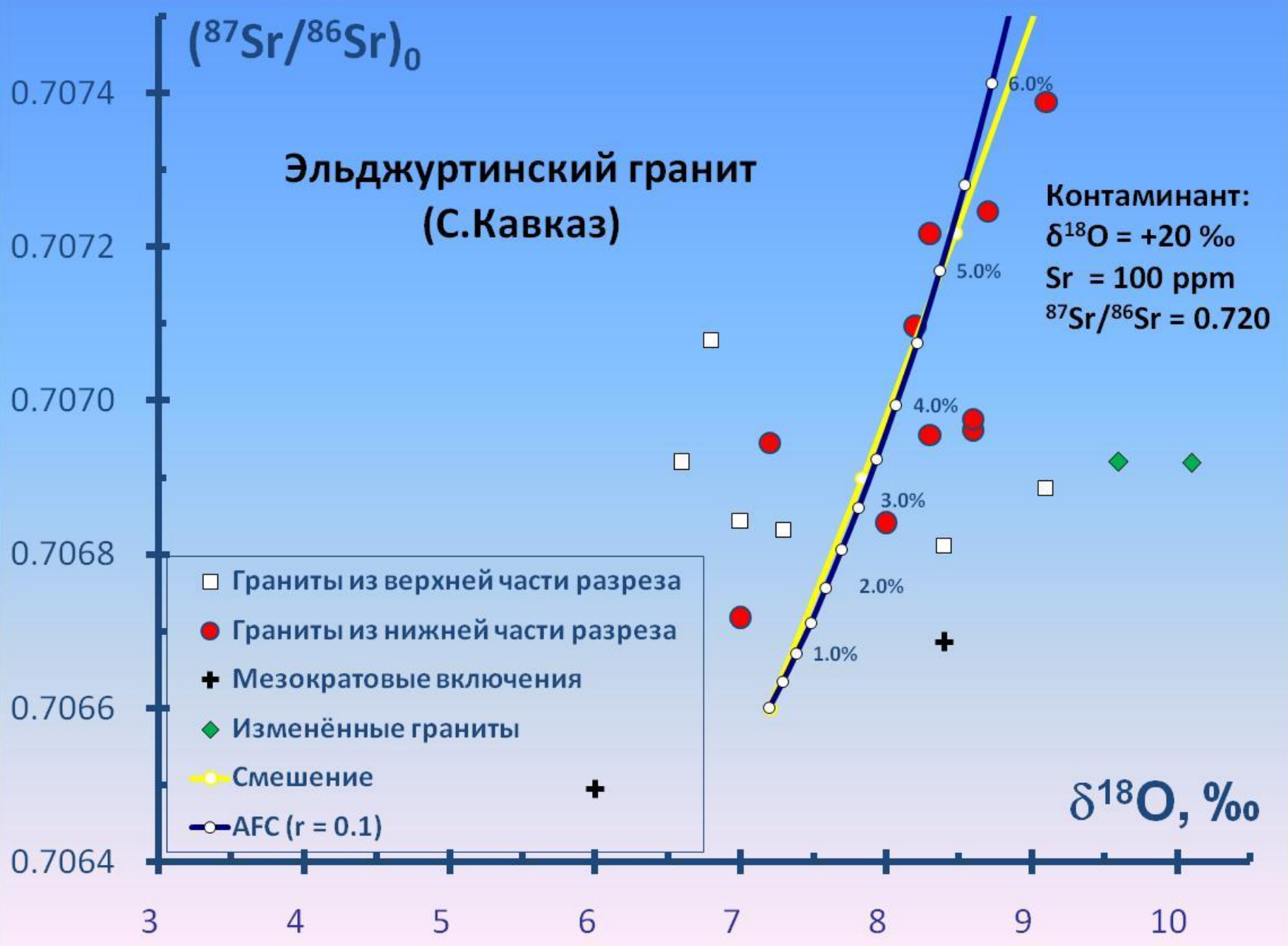


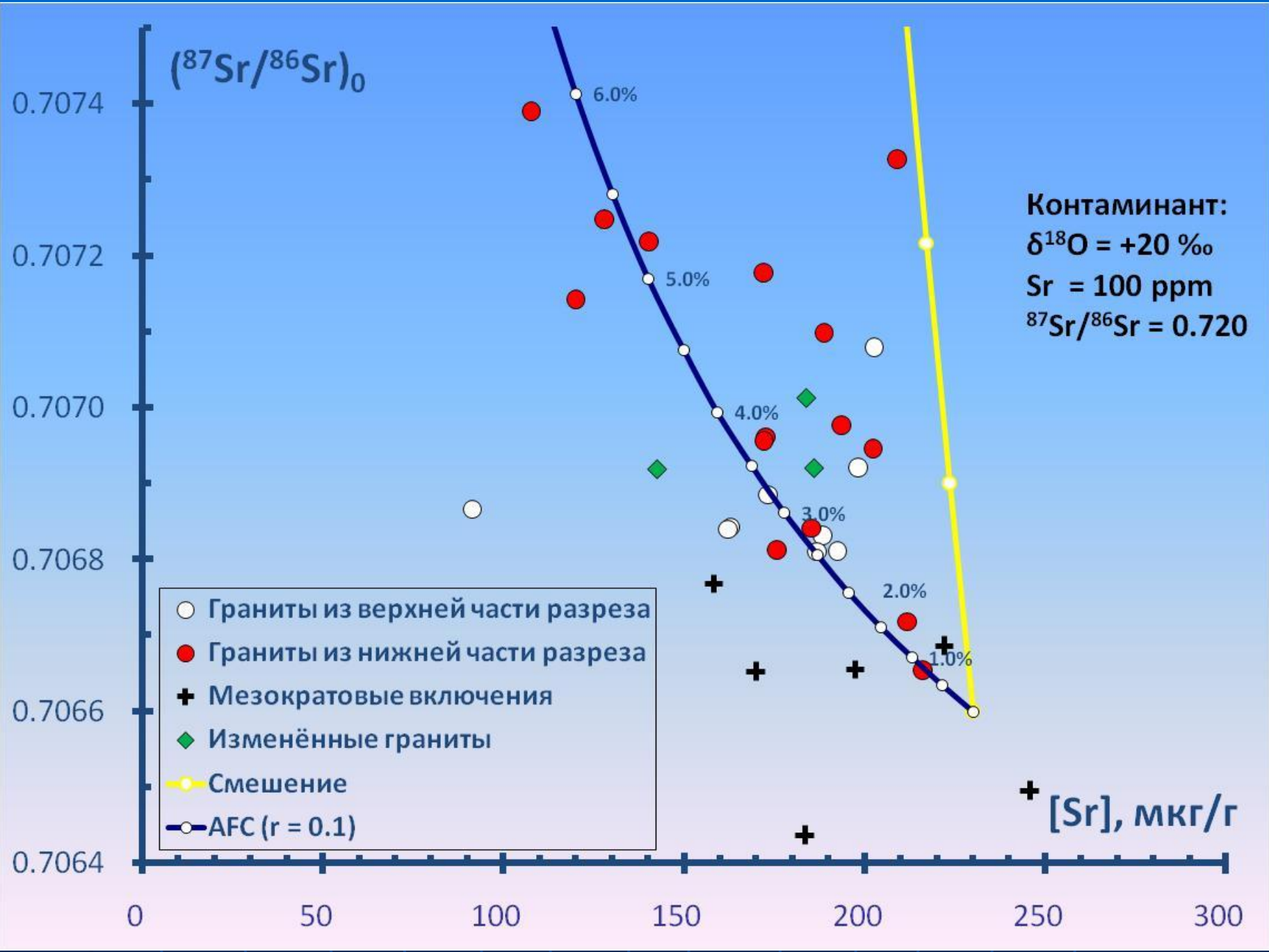


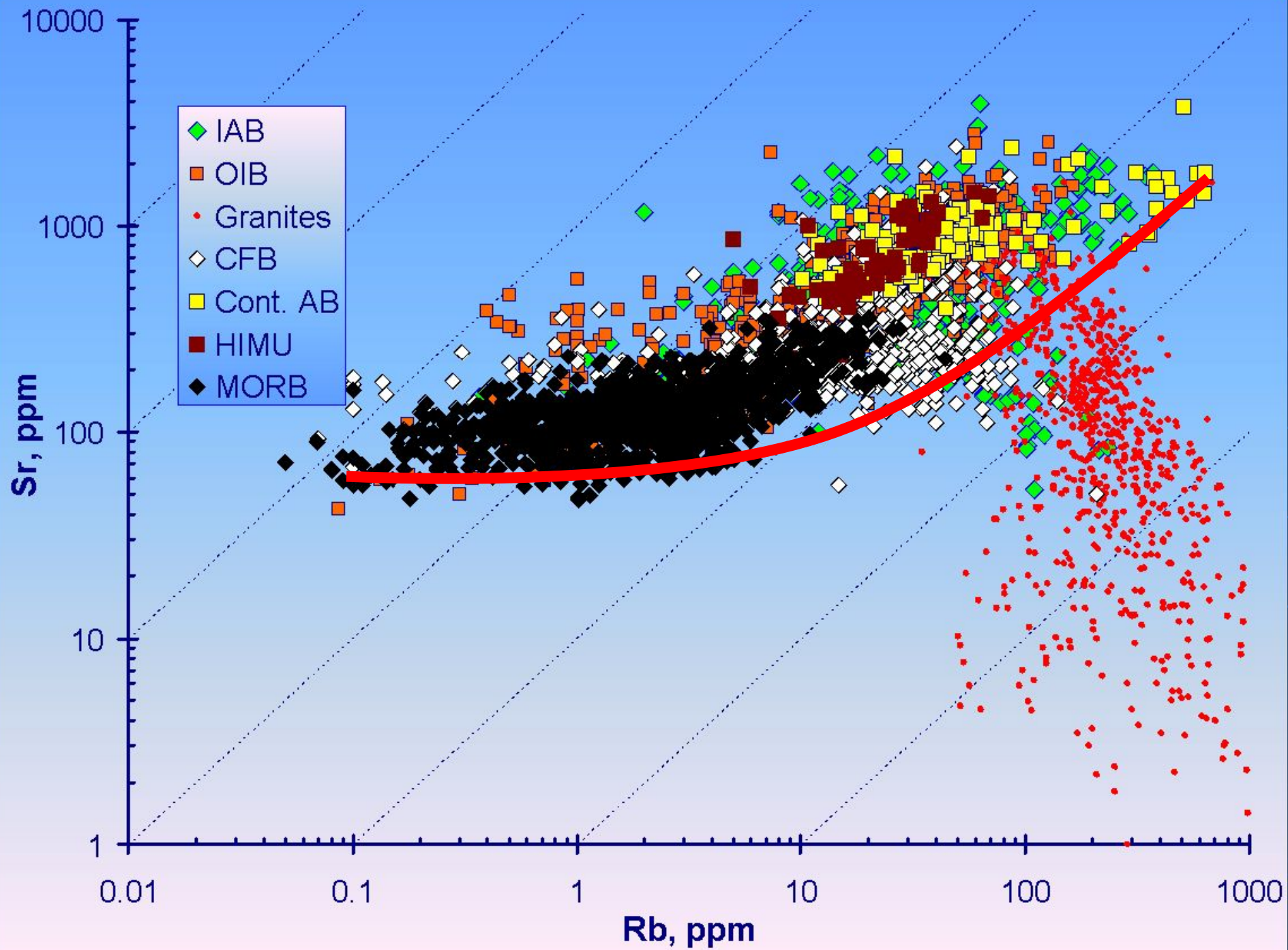
Эльджуртинский гранит (С.Кавказ)

Контаминант:
 $\delta^{18}\text{O} = +20 \text{ ‰}$
 $\text{Sr} = 100 \text{ ppm}$
 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.720$

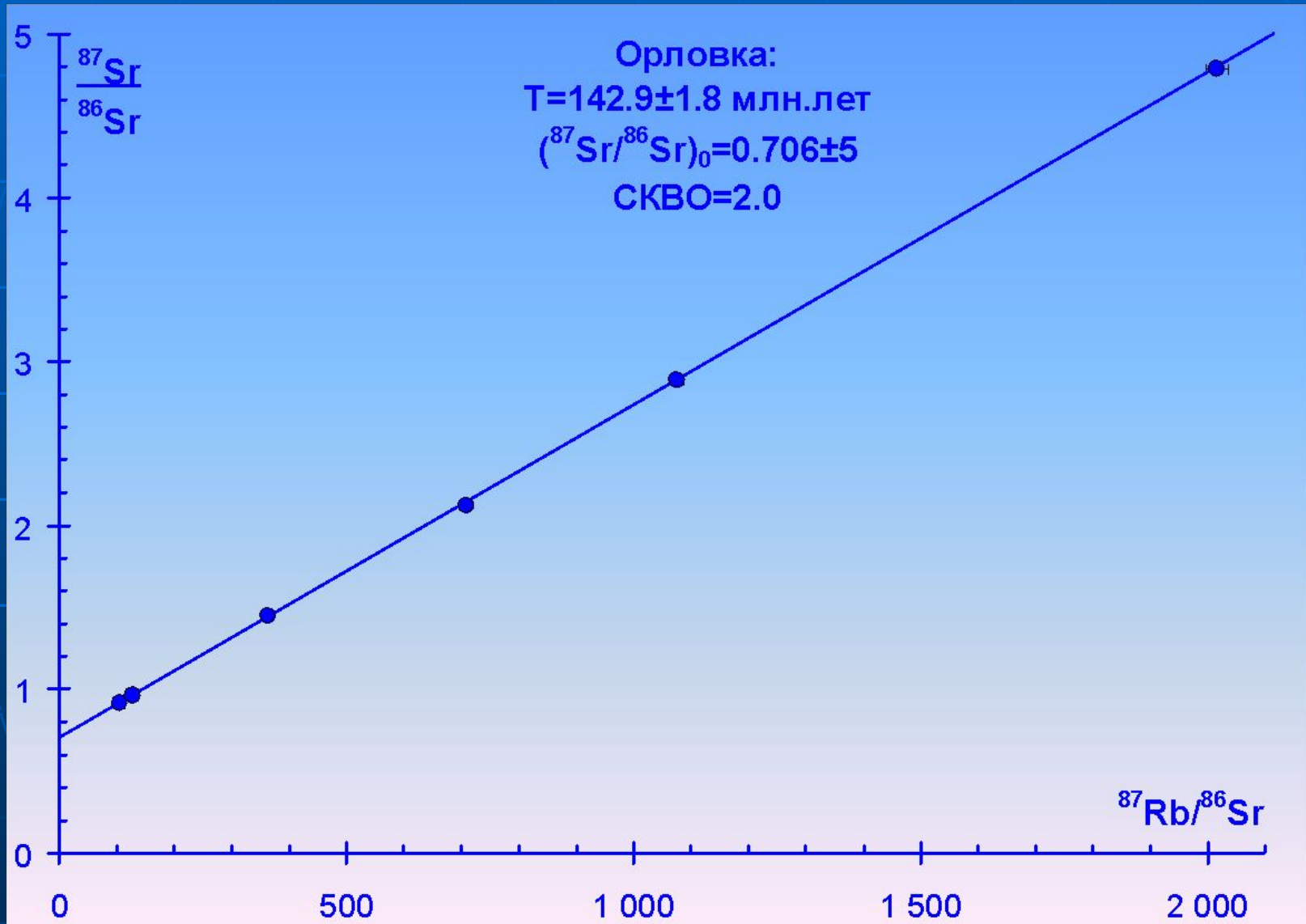
- Граниты из верхней части разреза
- Граниты из нижней части разреза
- + Мезократовые включения
- ◆ Изменённые граниты
- Смешение
- AFC (r = 0.1)



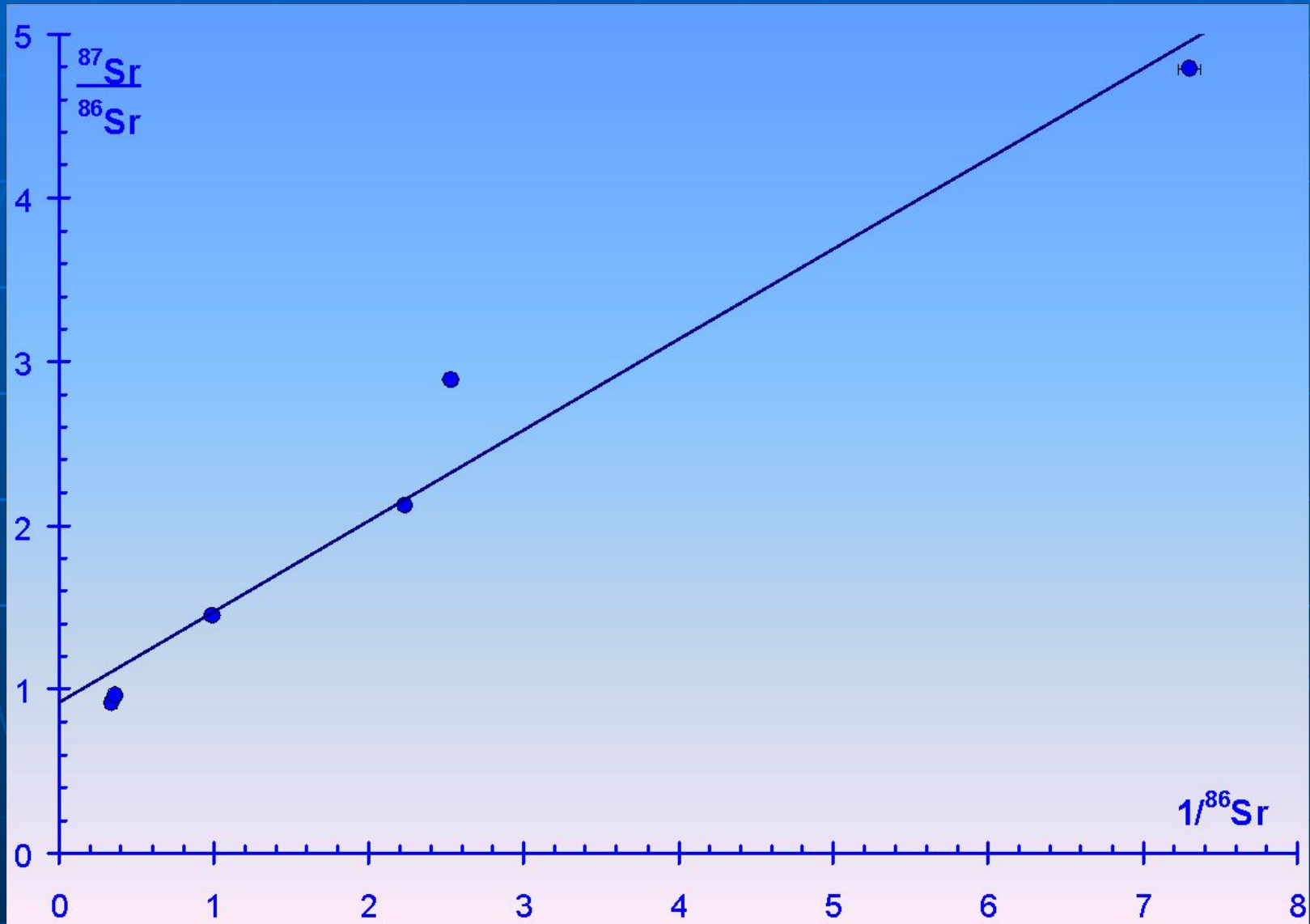




Изохрона или линия смешения?




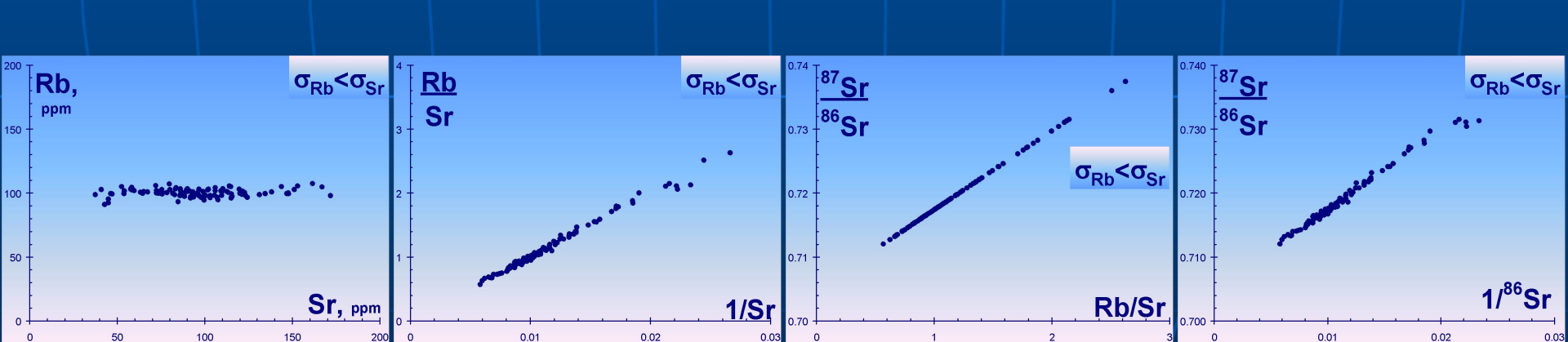
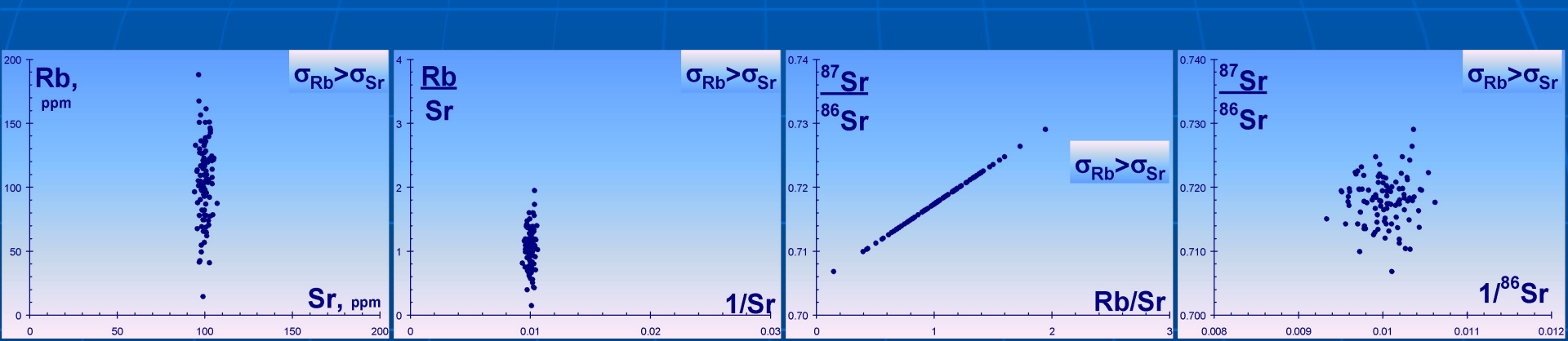
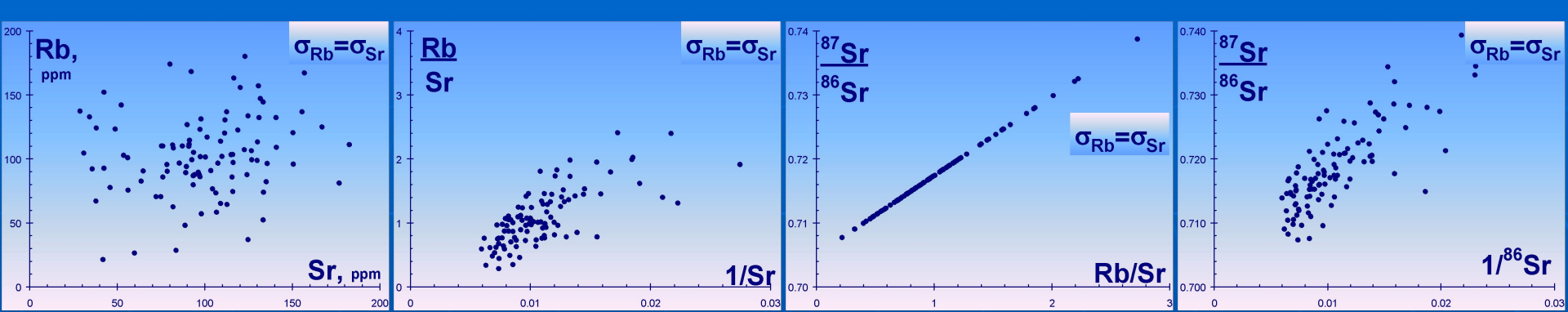
Изохрона или линия смешения?

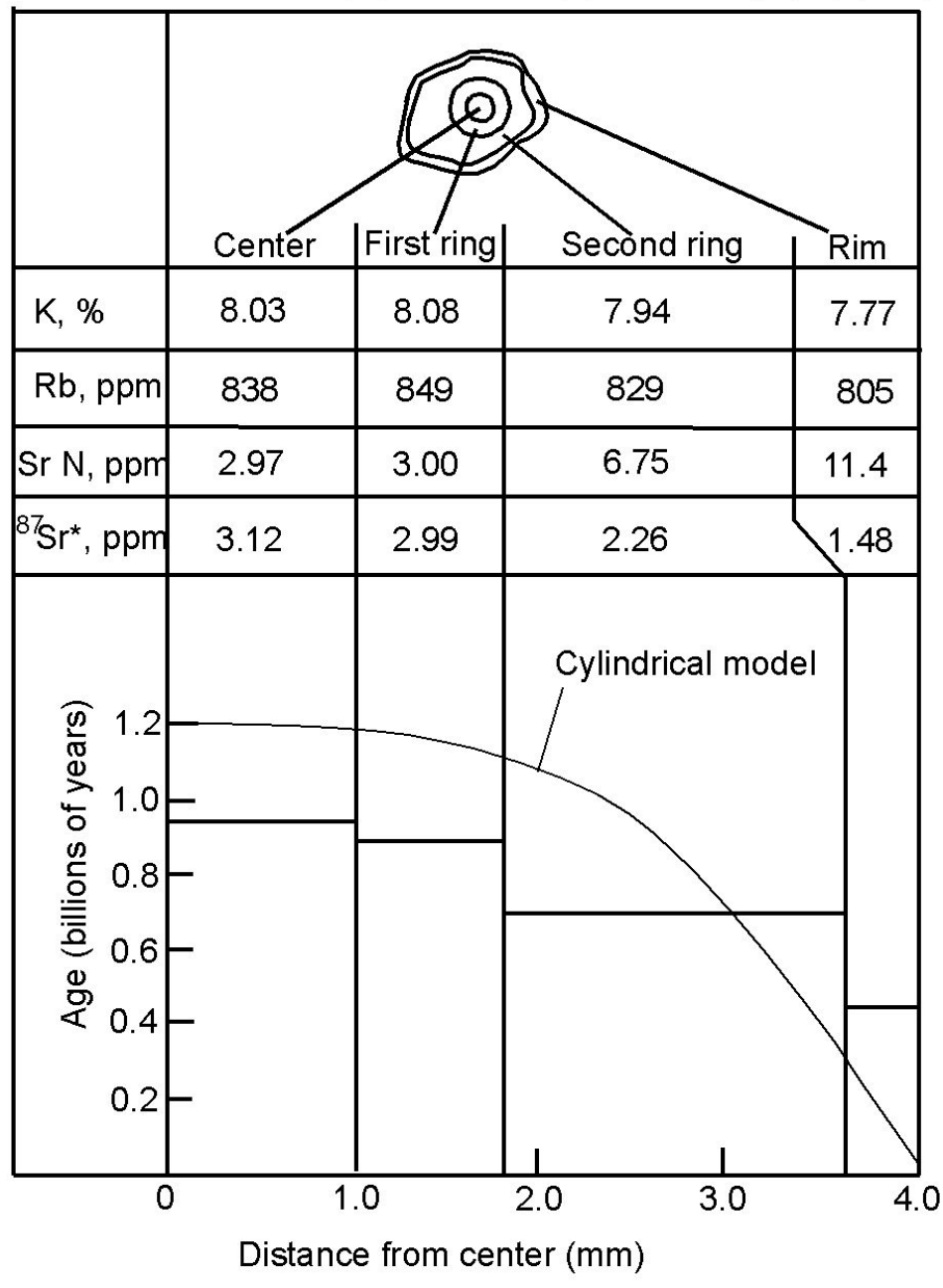


$$\frac{Rb}{Sr} \leftrightarrow \frac{1}{Sr}$$

$$\left(= \frac{{}^{87}Rb}{{}^{86}Sr} \leftrightarrow \frac{1}{{}^{86}Sr} \right)$$


$$\frac{{}^{87}Sr}{{}^{86}Sr}$$





Вывод Харта:

Радиоогенный ^{87}Sr терялся из кристаллов мусковита путём диффузии.

Задача 8.

1. Подготовить данные для построения изохроны;
2. Построить изохрону;
3. Оценить её достоверность;
4. Проверить данные на предмет смешения;
5. Проверить вывод Харта.

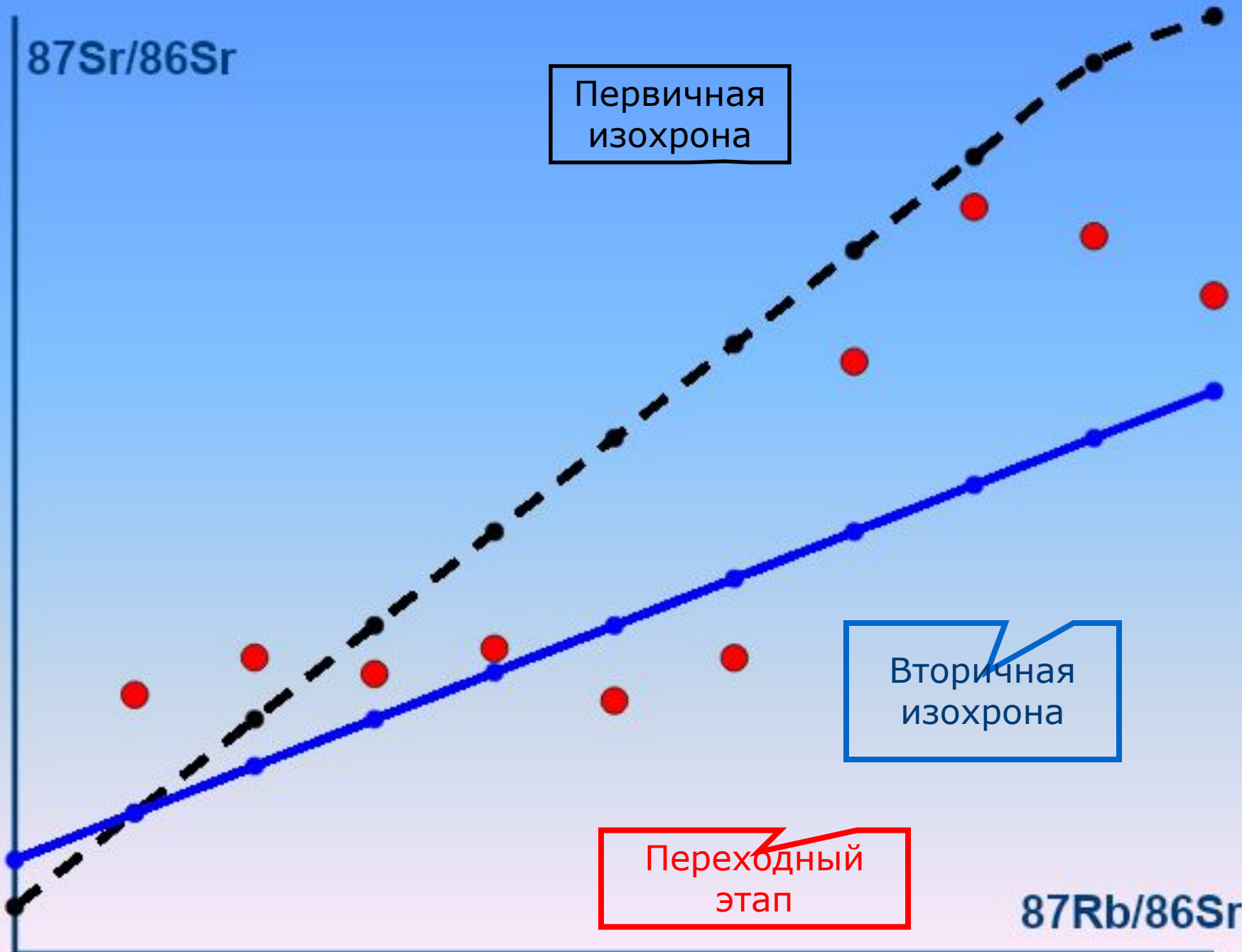
$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

Первичная
изохрона

Вторичная
изохрона

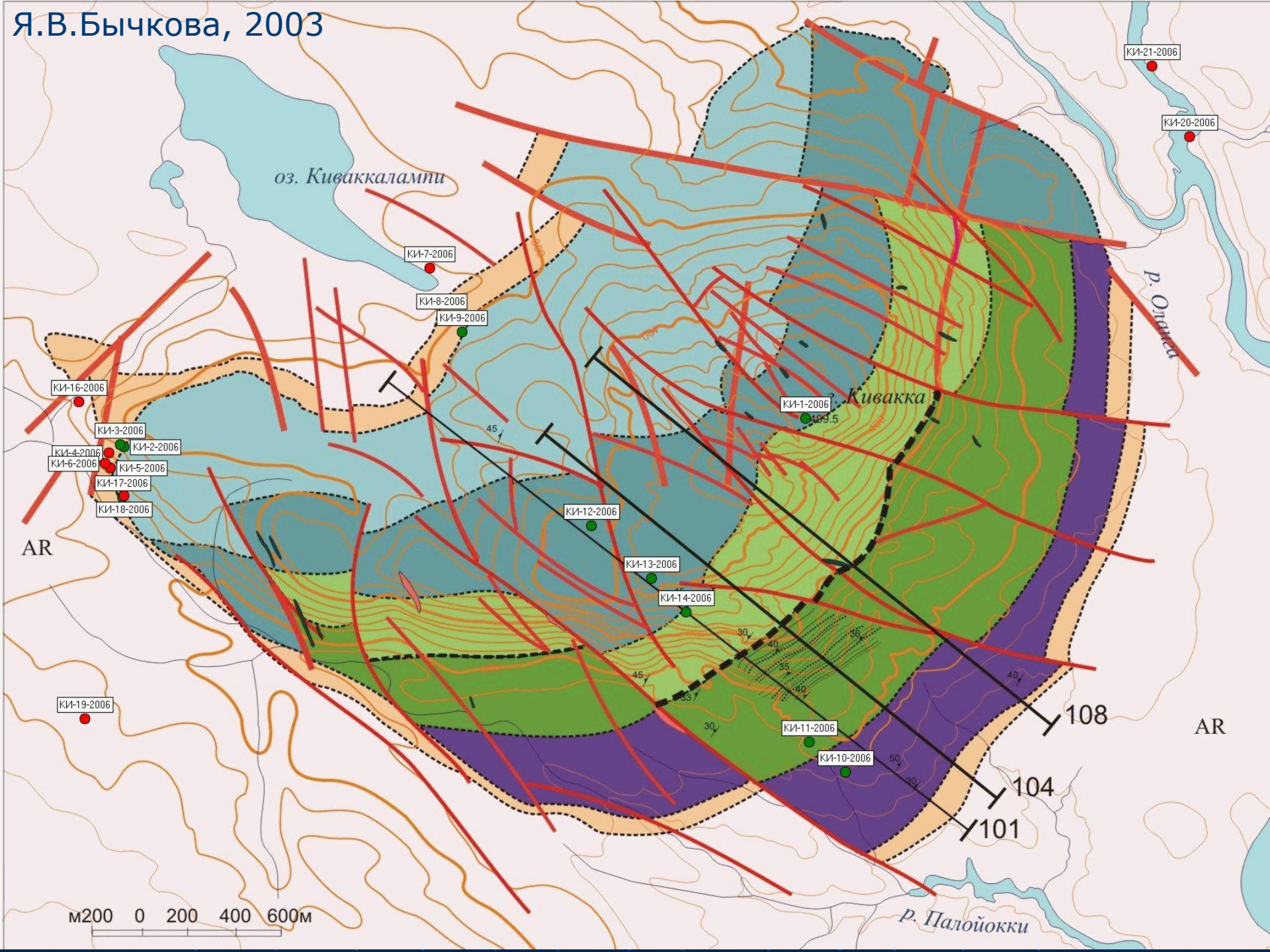
Переходный
этап

$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$

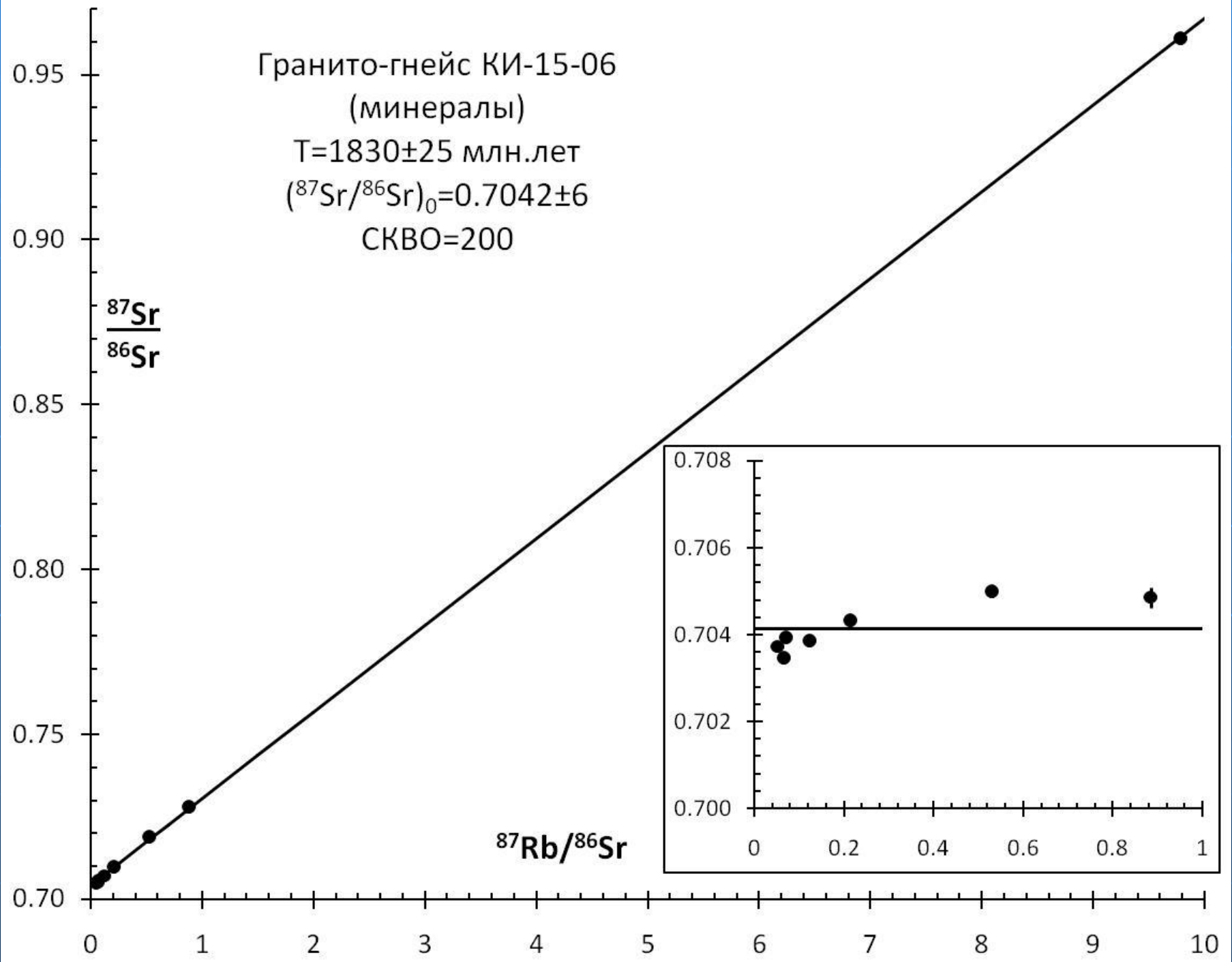


Устойчивость Rb-Sr системы минералов к наложенным процессам

- Rb–Sr изотопная система отдельных минералов может быть частично нарушена, иногда даже низкотемпературными наложенными процессами, но настоящие изохроны по всем минералам в таких случаях не получаются
- Преобразования, необходимые для полной перестройки Rb–Sr изотопной системы минералов настолько глубоки, что не только сказываются на изотопной системе пород в целом, но приводят к коренным изменениям в составе и облике породы: вместо первично магматической породы получается метаморфическая или метасоматическая
- Если некоторый наложенный процесс привёл к образованию новой минеральной Rb–Sr-изохроны, то при петрографическом изучении породы невозможно не увидеть следов его воздействия



Гранито-гнейс КИ-15-06
(минералы)
 $T=1830\pm 25$ млн.лет
 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0=0.7042\pm 6$
СКВО=200

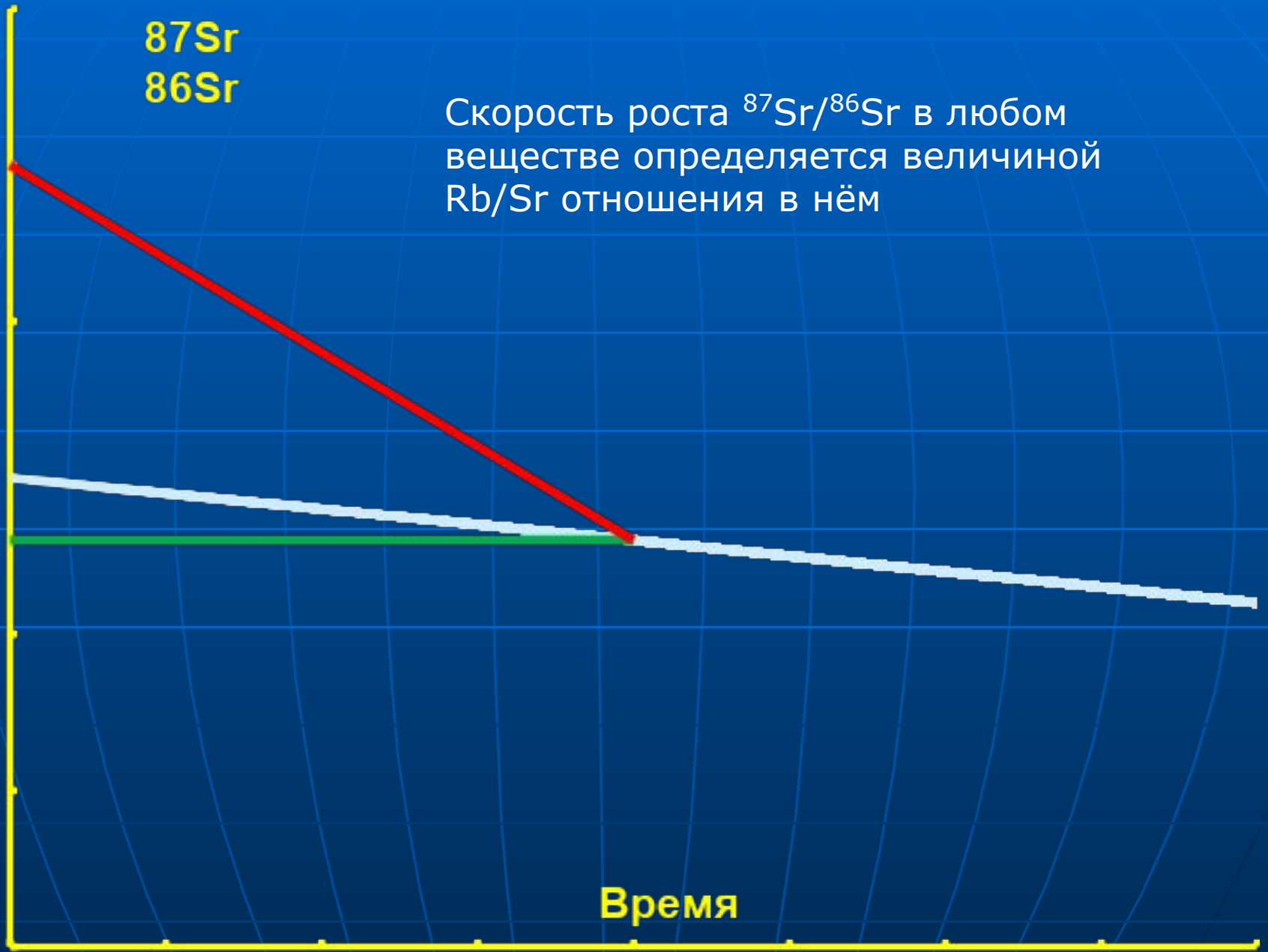


Устойчивость Rb-Sr системы пород к наложенным процессам

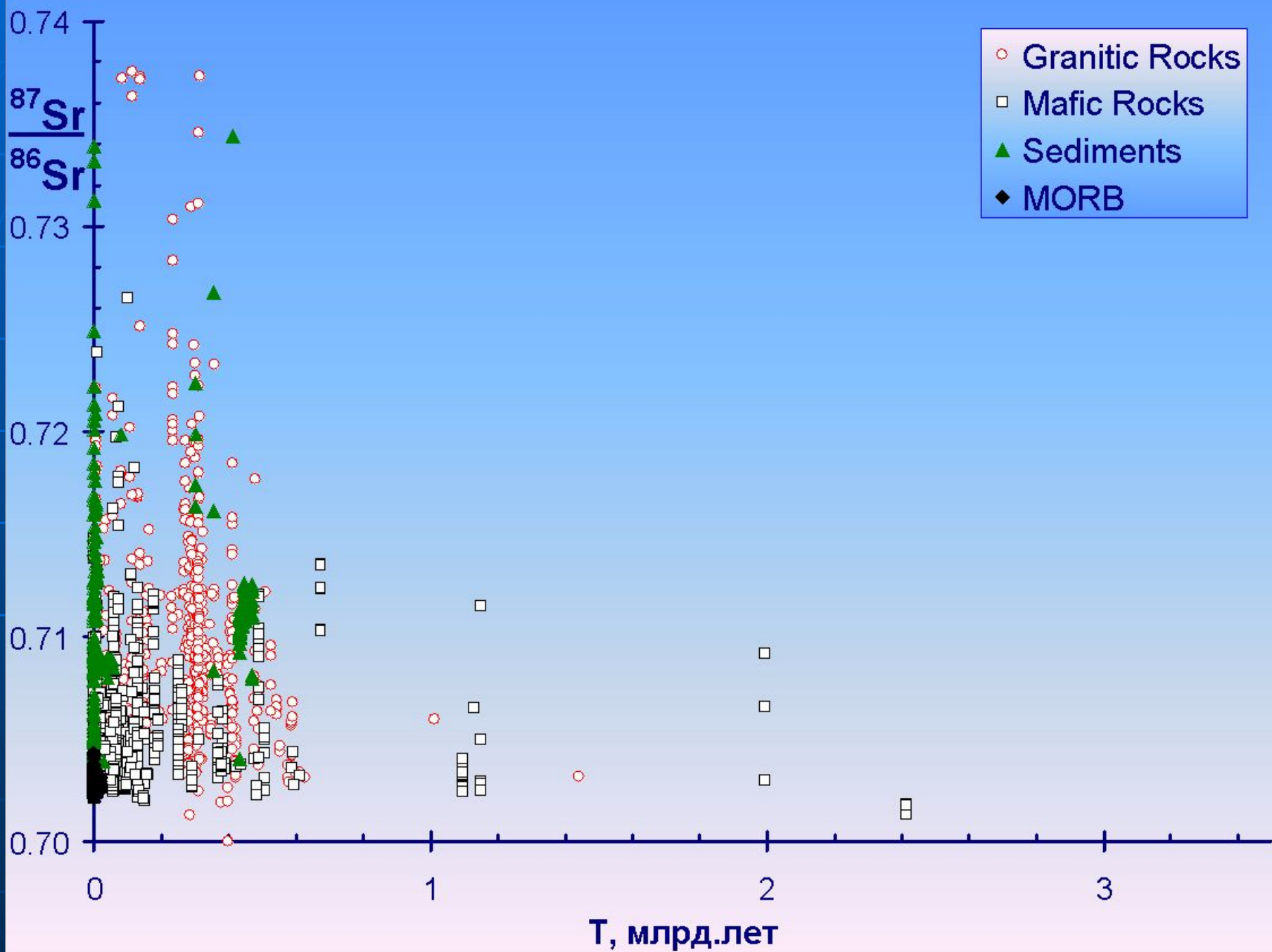
- Частичное нарушение Rb-Sr-изохрон по породам в целом при метаморфизме – не редкость, но!:
- Если для некоторого магматического (не метаморфизованного) тела получена хорошая изохрона по образцам породы в целом, то она отвечает возрасту магматизма, а не вторичного процесса, следы которых нередко обнаруживаются в шлифах. В худшем случае, вторичный процесс уничтожит изохрону.
- Если Rb-Sr изотопная система метаморфизованных пород, опробованных штучными пробами, оказалась нарушенной, то крайне мало шансов получить для этой породы полноценную изохрону за счёт увеличения размера проб до десятков или сотен килограммов.
- Для Rb-Sr-анализа свежих магматических пород размер проб не имеет значения

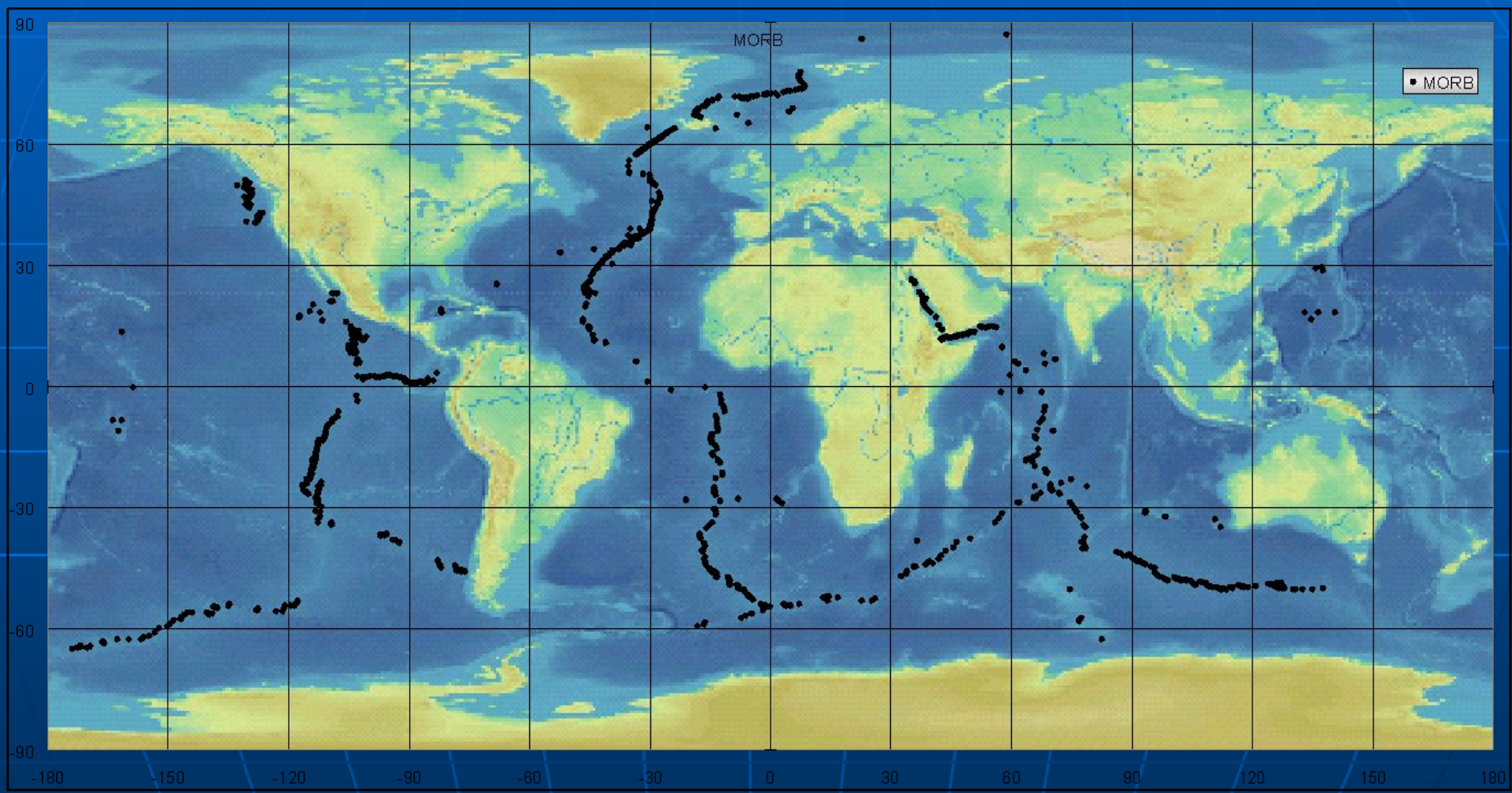
^{87}Sr
 ^{86}Sr

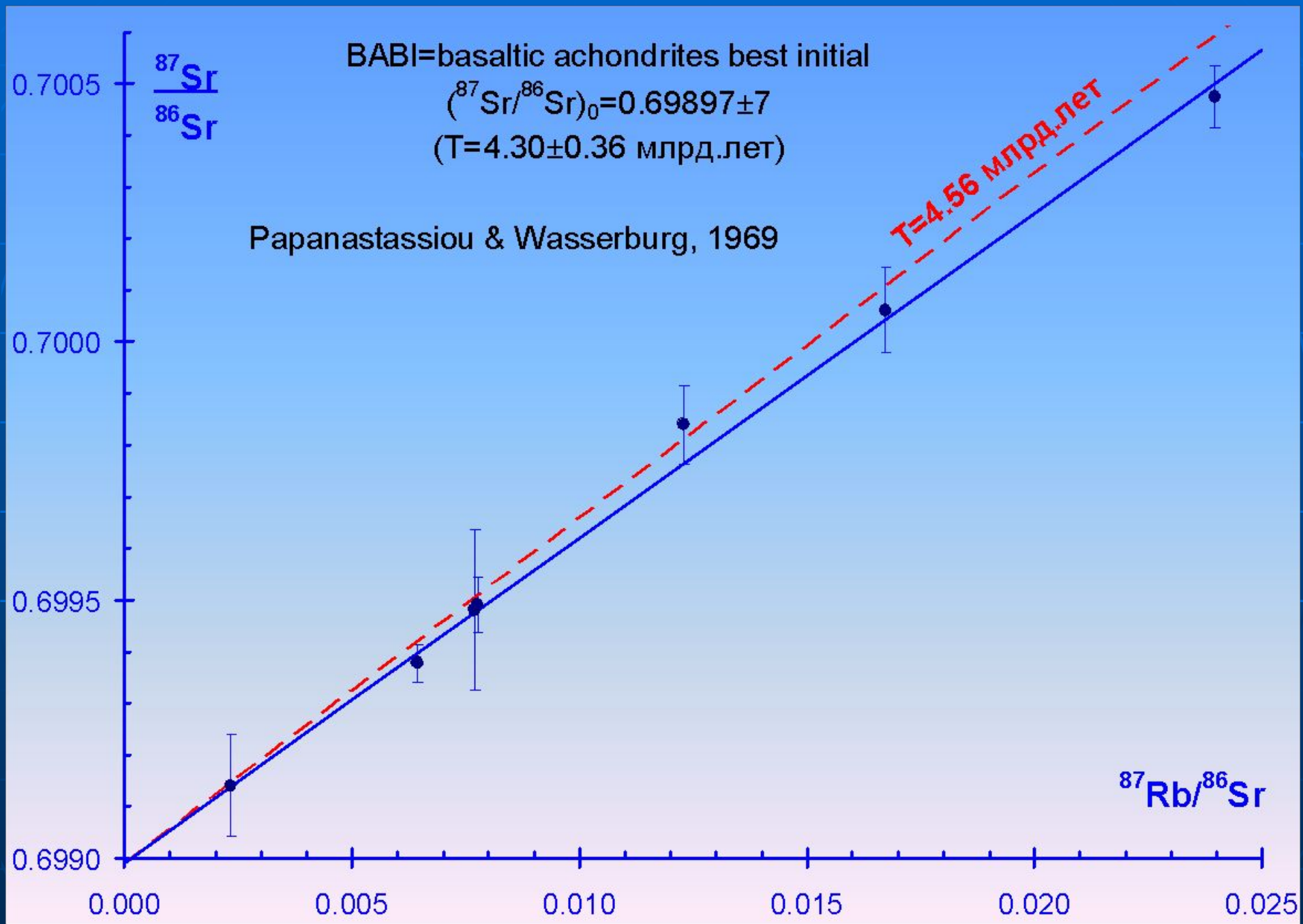
Скорость роста $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в любом
веществе определяется величиной
 Rb/Sr отношения в нём



Время







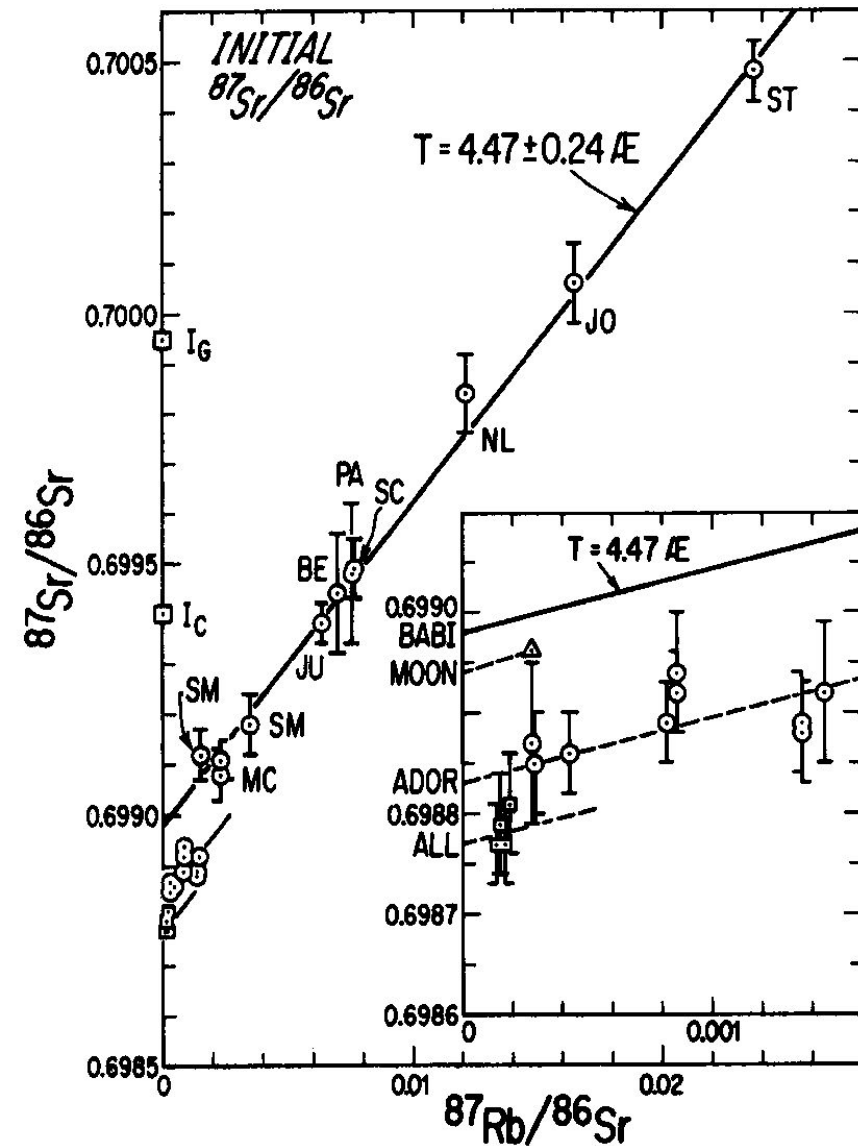


Fig. 1. Rb-Sr evolution diagram for Angra dos Reis and for the suite of basaltic achondrites from Papanastassiou and Wasserburg [9] which define BABI. The Angra dos Reis data are shown in the insert (open circles) for clarity. We also show the data on Allende (squares) from which ALL is determined [10] and the data for the anorthosite 60025 (triangle).

Wasserburg et al., 1977

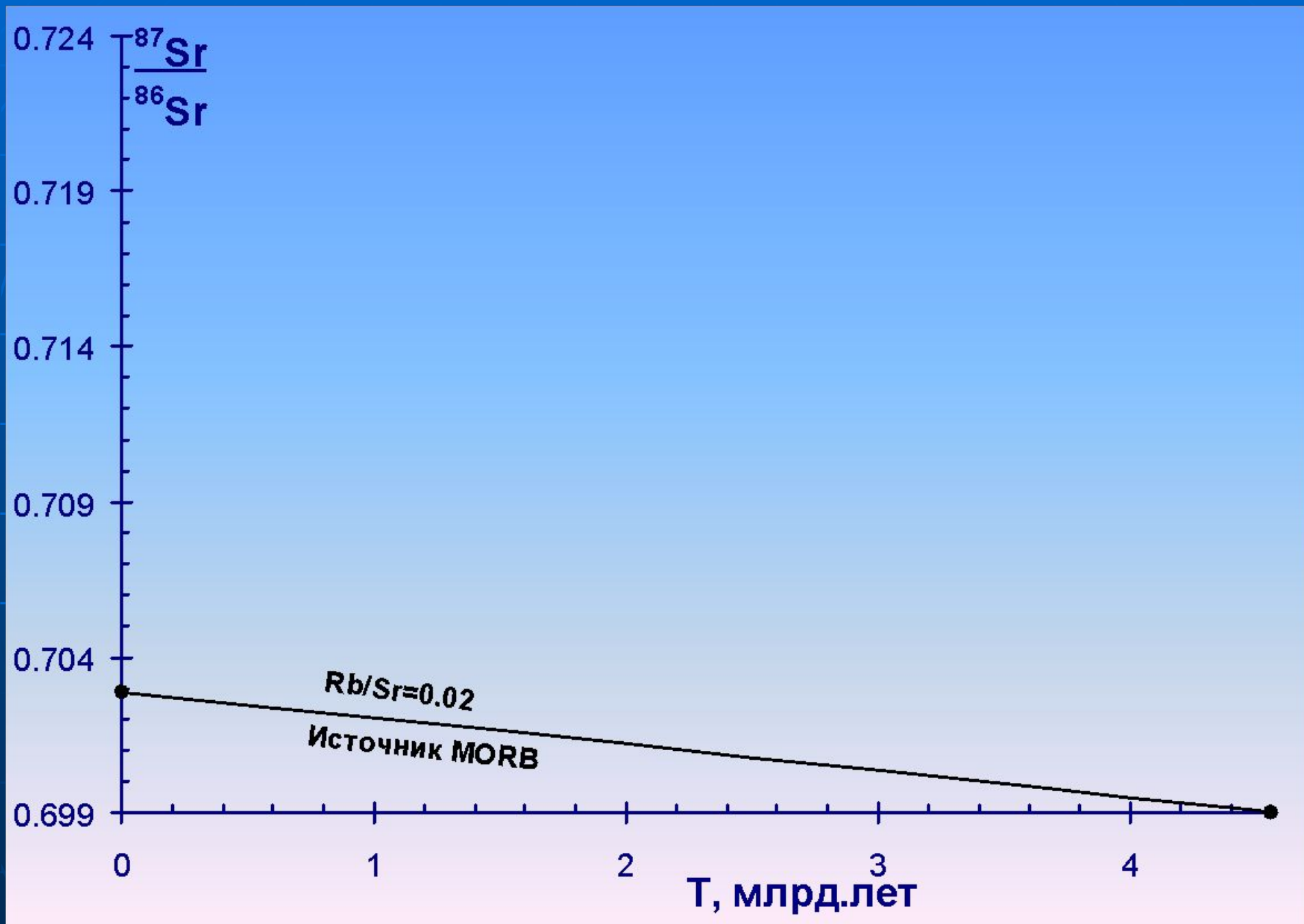
Rb/Sr отношение в мантии = ?

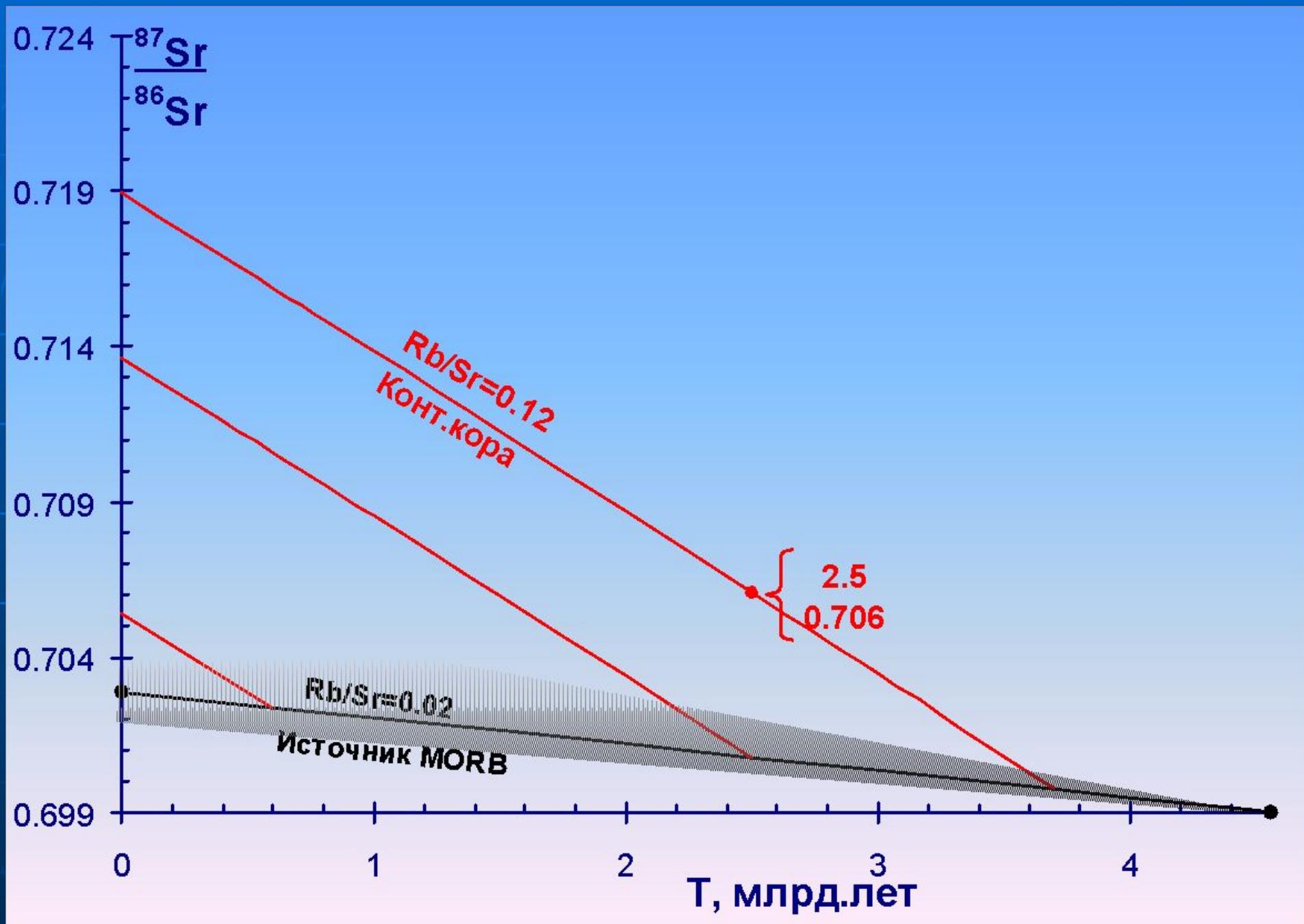
- $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{BABI}} = 0.69897$
- $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{MORB}} = 0.7027$

$$\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} = \left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)_0 + \frac{{}^{87}\text{Rb}}{{}^{86}\text{Sr}} \cdot [\exp(\lambda \cdot t) - 1]$$

$$\frac{{}^{87}\text{Rb}}{{}^{86}\text{Sr}} = \frac{\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} - \left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)_0}{[\exp(\lambda \cdot t) - 1]} = 0.0558 \rightarrow \left(\frac{\text{Rb}}{\text{Sr}} \right)_W = 0.0193$$

$$\left(\frac{{}^{87}\text{Rb}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)_{\text{AT}} = \left(\frac{\text{Rb}}{\text{Sr}} \right)_W \cdot \frac{AW_{\text{Sr}}}{AW_{\text{Rb}}} \cdot \frac{\left(\frac{{}^{87}\text{Rb}/\text{Rb} \right)_{\text{AT}}}{\left(\frac{{}^{86}\text{Sr}/\text{Sr} \right)_{\text{AT}}}$$



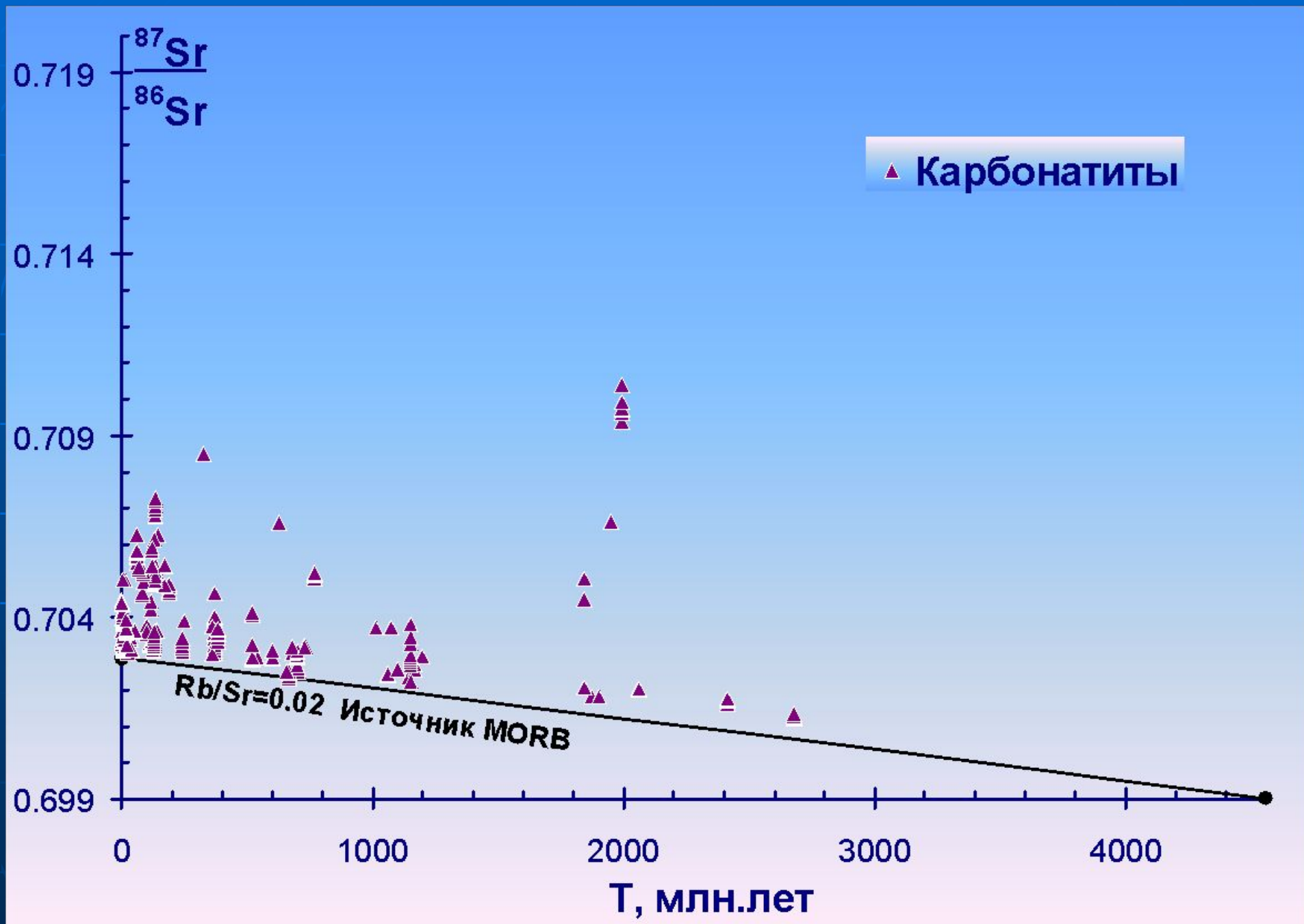


■ **Задача 9:**

Порода с заданным содержанием Rb и Sr отделилась T лет тому назад от источника MORB.

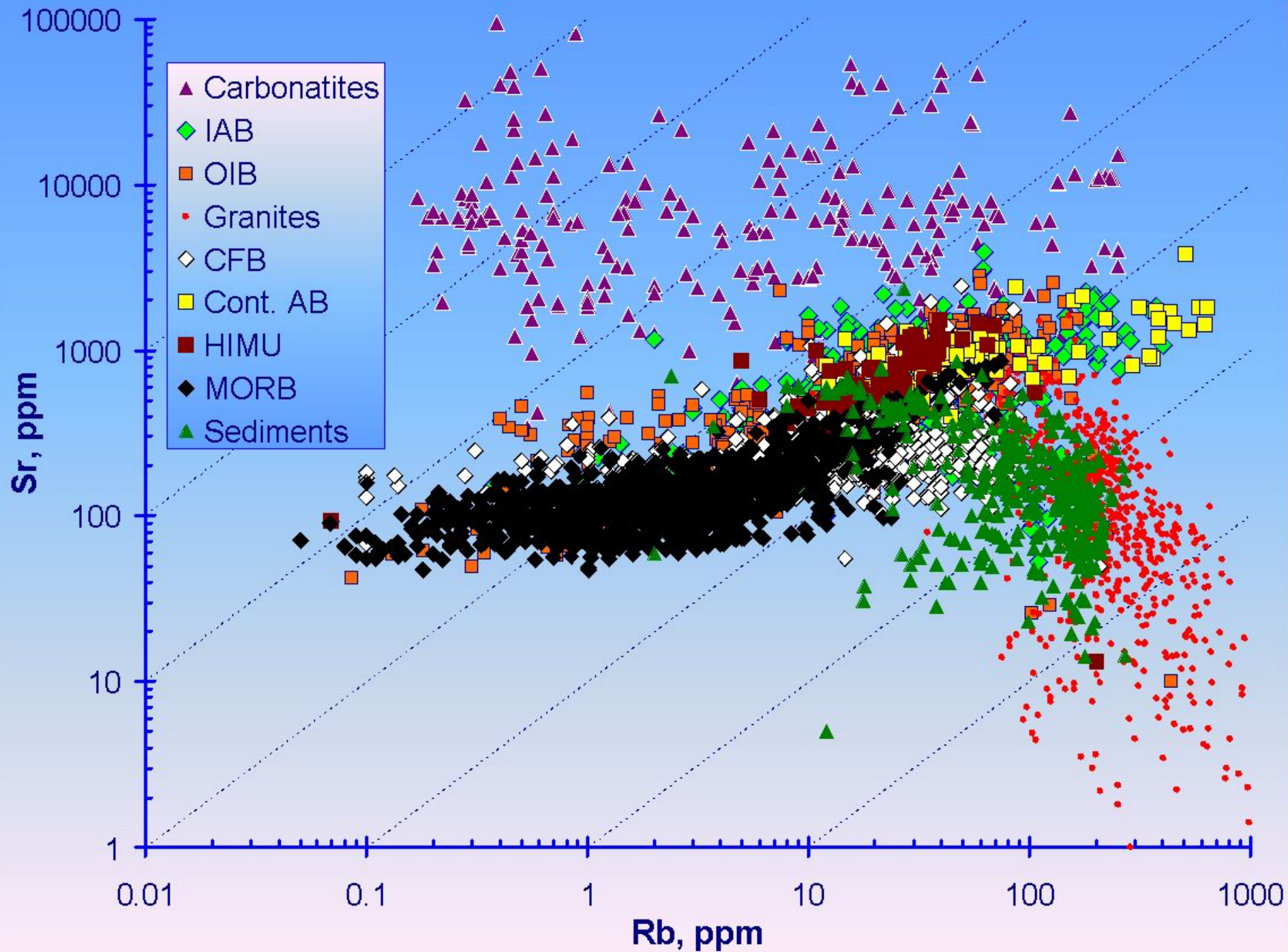
Рассчитать современный изотопный состав стронция в этой породе (до 5 знака).

Вариант	T, млрд.лет	Rb, ppm	Sr, ppm
1	1.0	48.0	151.7
2	1.1	47.3	163.5
3	1.2	46.6	174.8
4	1.3	45.9	185.5
5	1.4	45.2	195.7
6	1.5	44.5	205.4
7	1.6	43.8	214.5
8	1.7	43.1	223.1
...			
...			
...			
36	4.5	23.5	280.8

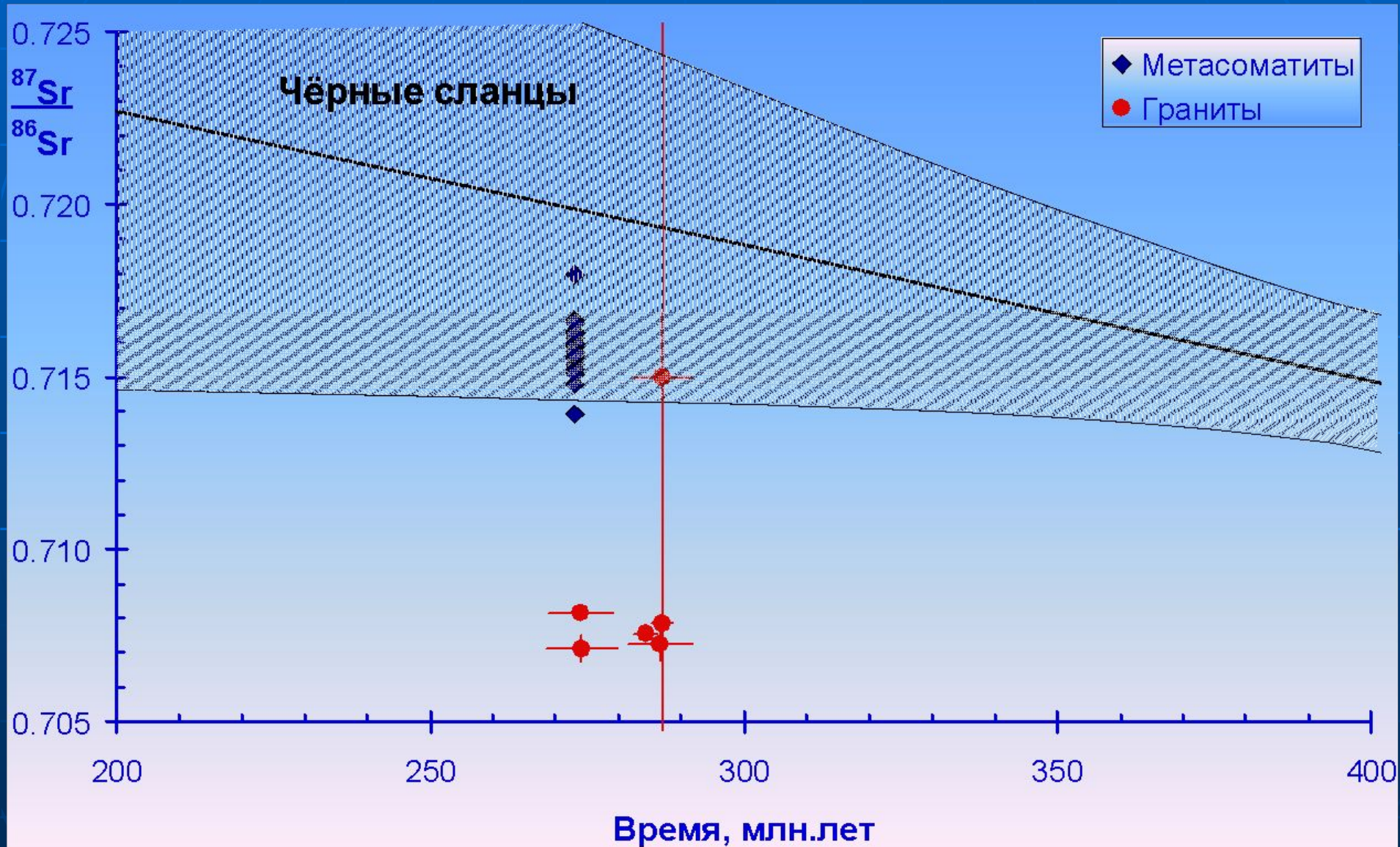


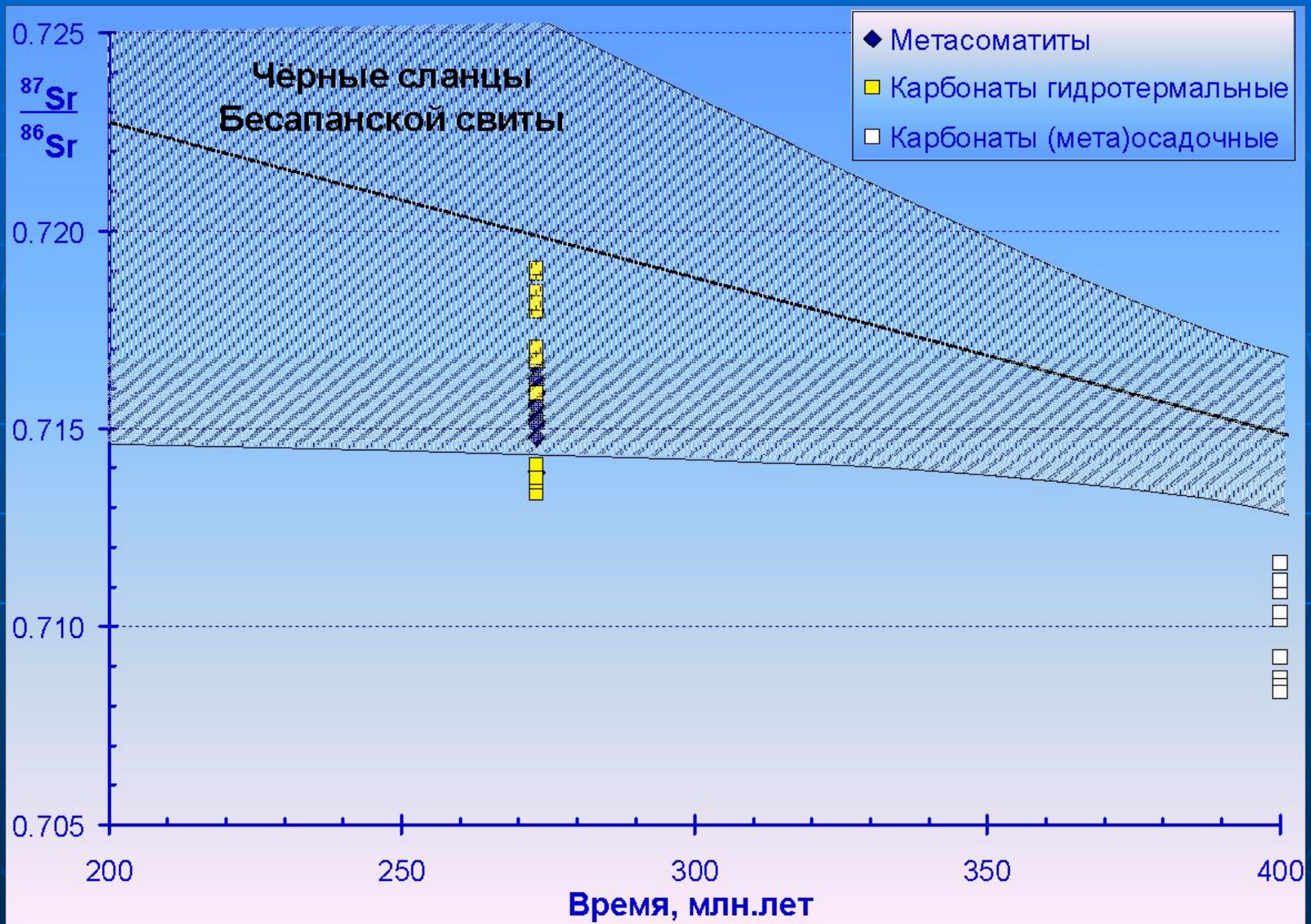
Rb и Sr в различных типах пород

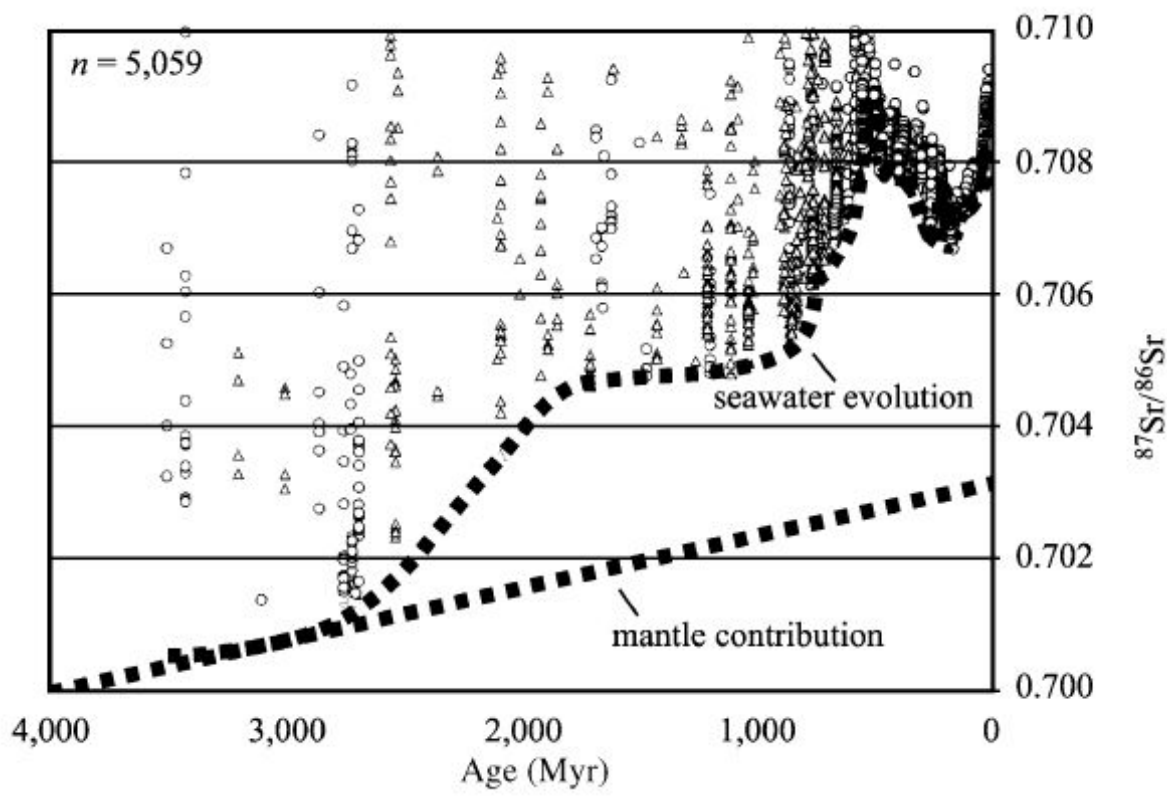
	Rb	Sr	Rb/Sr	$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$	$\pm 2\sigma$	N
MORB	1.66	125	0.014	0.7027	0.0006	581
Lherzolites	0.34	19.8	0.010	0.7043	0.0064	85
CFB	15.5	289	0.054	0.7058	0.0049	401
Ocean Alk Bas	29.7	649	0.047	0.7039	0.0025	553
OIB	14.7	473	0.033	0.7037	0.0030	1 018
IAB	24.2	433	0.055	0.7044	0.0032	679
Cont Alk Bas	57.4	966	0.060	0.7050	0.0044	137
Carbonatites	5.03	7 198	0.0010	0.7040	0.0030	297
Kimberlites	68.4	766	0.090	0.7065	0.0039	71
Sediments	80	157	0.52	0.7286	0.0995	356
River & Dust	52	241	0.21	0.7169	0.0281	114
I-granites	226	87	2.5	0.7085	0.0224	480
S-granites	431	54	7.8	0.7113	0.0364	556



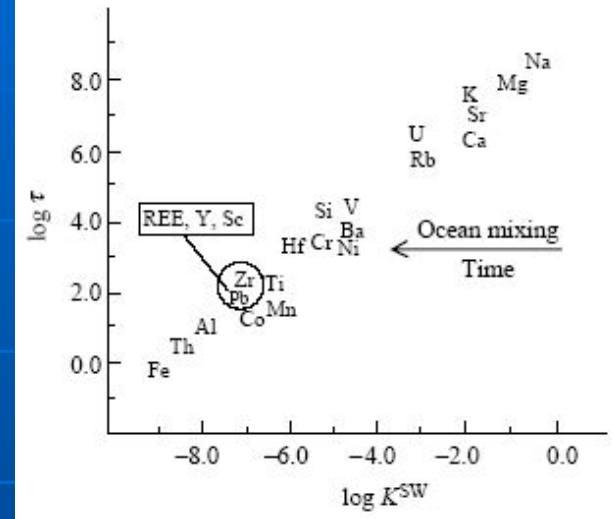
Золоторудное м-е Мурунтау (Ц.Кызылкумы)





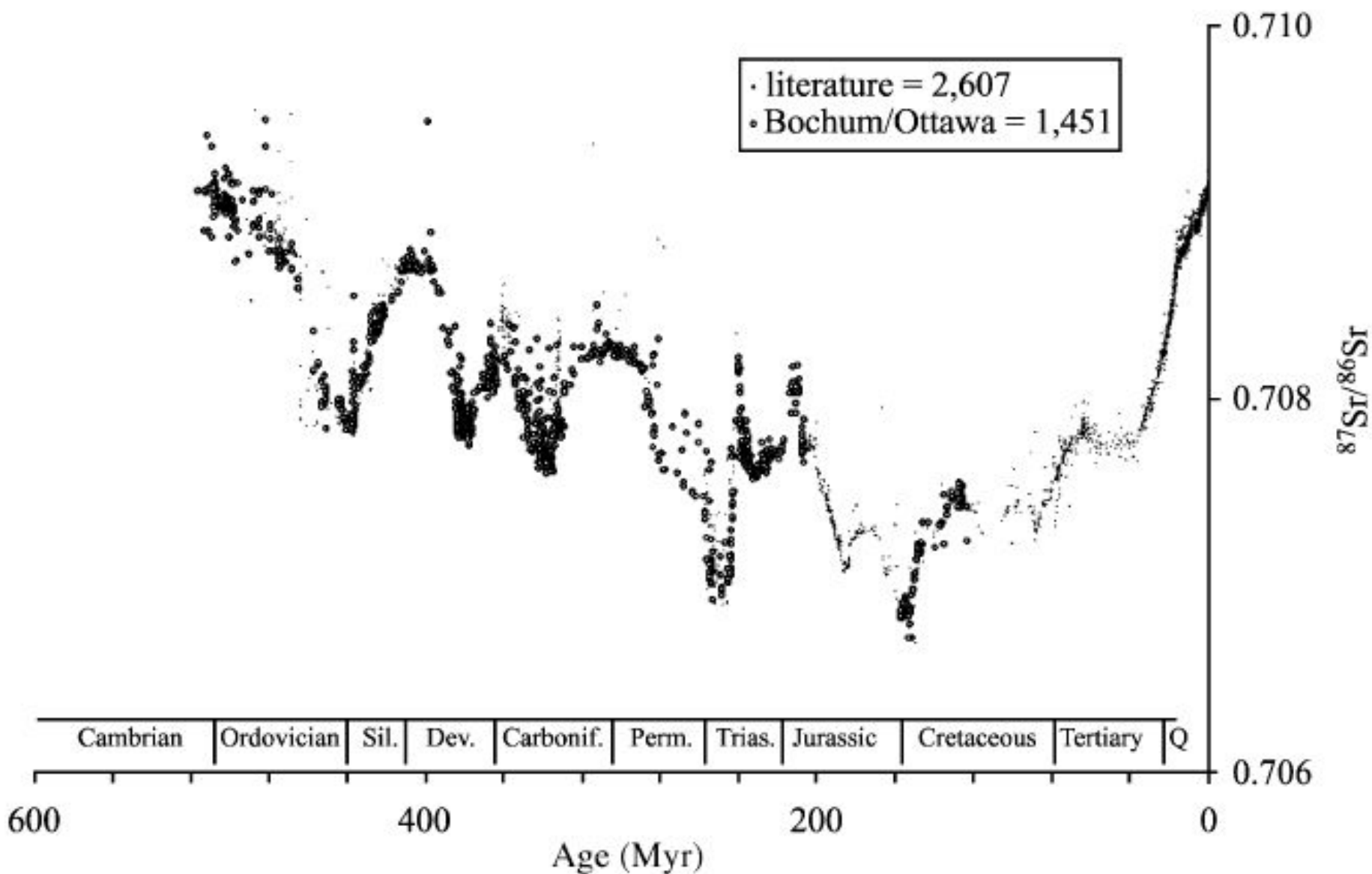


Shields G. and Veizer J. (2002) The Precambrian marine carbonate isotope database: version 1. *Geochem. Geophys. Geosys.* 3(6), June 6, 2002, p. 12. <http://g-cubed.org/gc2002/2001GC000266>



Plot of $\log(\tau)$ (residence time in years) versus $\log(K^{\text{SW}})$ (concentration in seawater/concentration in upper continental crust) for selected elements.

McLennan S. M., Bock B., Hemming S. R., Hurowitz J. A., Lev S. M., and McDaniel D. K. (2003) The roles of provenance and sedimentary processes in the geochemistry of sedimentary rocks. In *Geochemistry of Sediments and Sedimentary Rocks: Evolutionary Considerations to Mineral Deposit-Forming Environments.* (ed. D. R. Lentz), Geol. Assoc. Canada *GEOtext*. St. John's, Nfld, vol. 5, pp. 1-31.

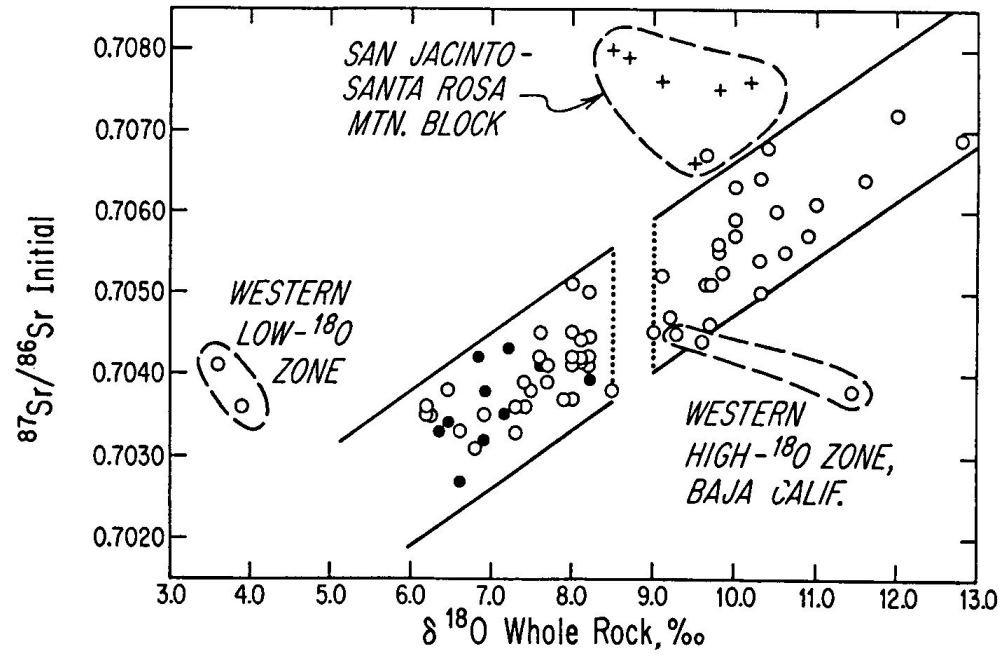
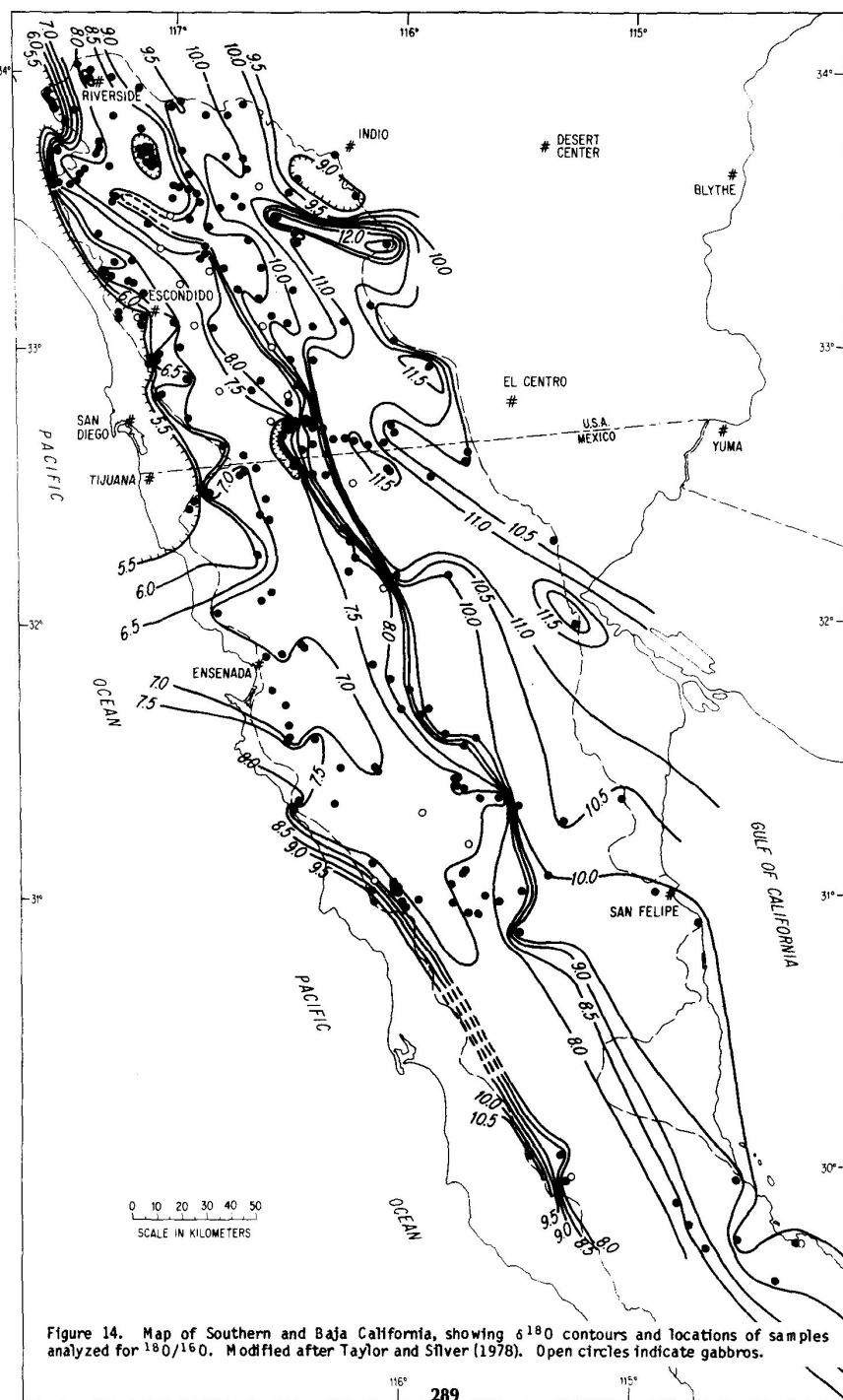


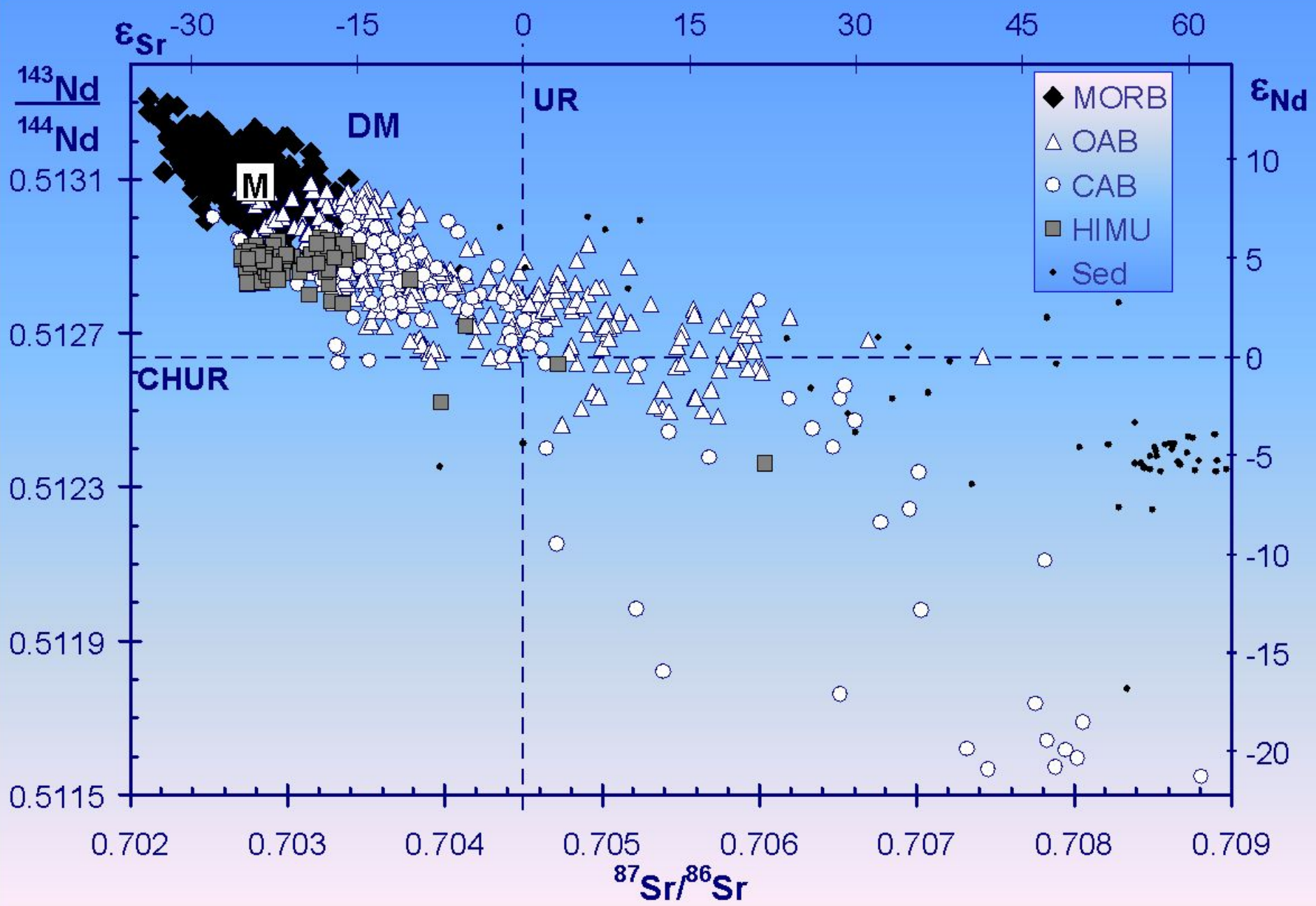
Veizer J., Ala D., Azmy K., Bruckschen P., Buhl D., Bruhn F., Carden G. A. F., Diener A., Ebneht S., Godde ' ris Y., Jasper T., Korte C., Pawellek F., Podlaha O. G., and Strauss H. (1999) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater. *Chemical Geology*. 161, 59–88.

Морские карбонаты

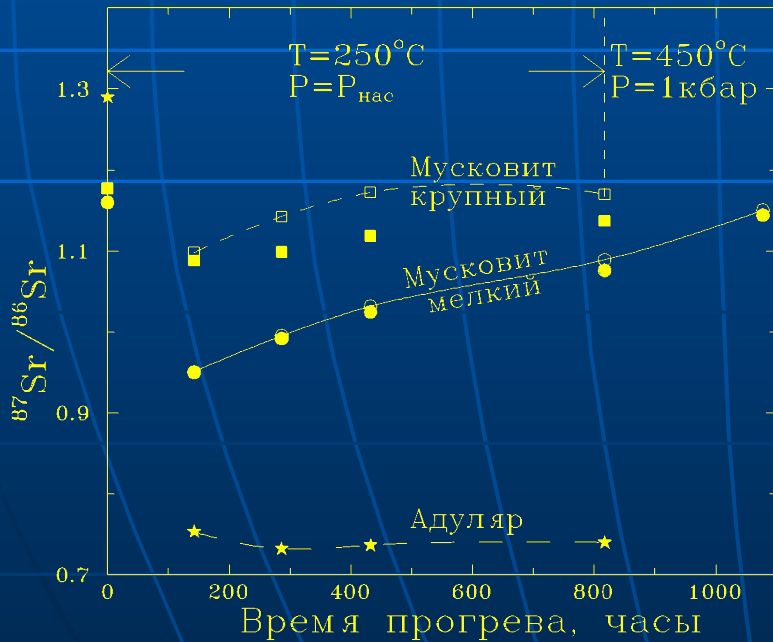
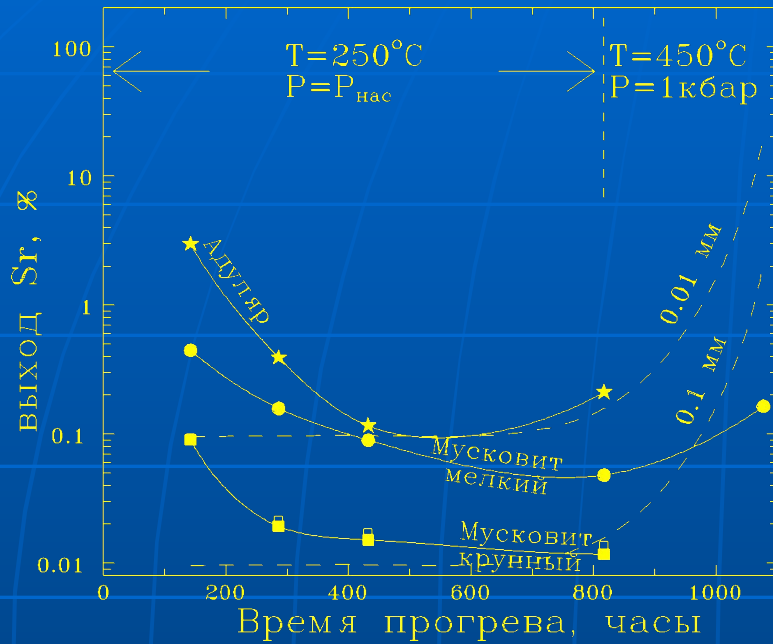


Taylor H.P. *Igneous Rocks: II.*
Isotopic case studies of circumpacific
magmatism // Reviews In
Mineralogy, 1986. 16: 273-316.



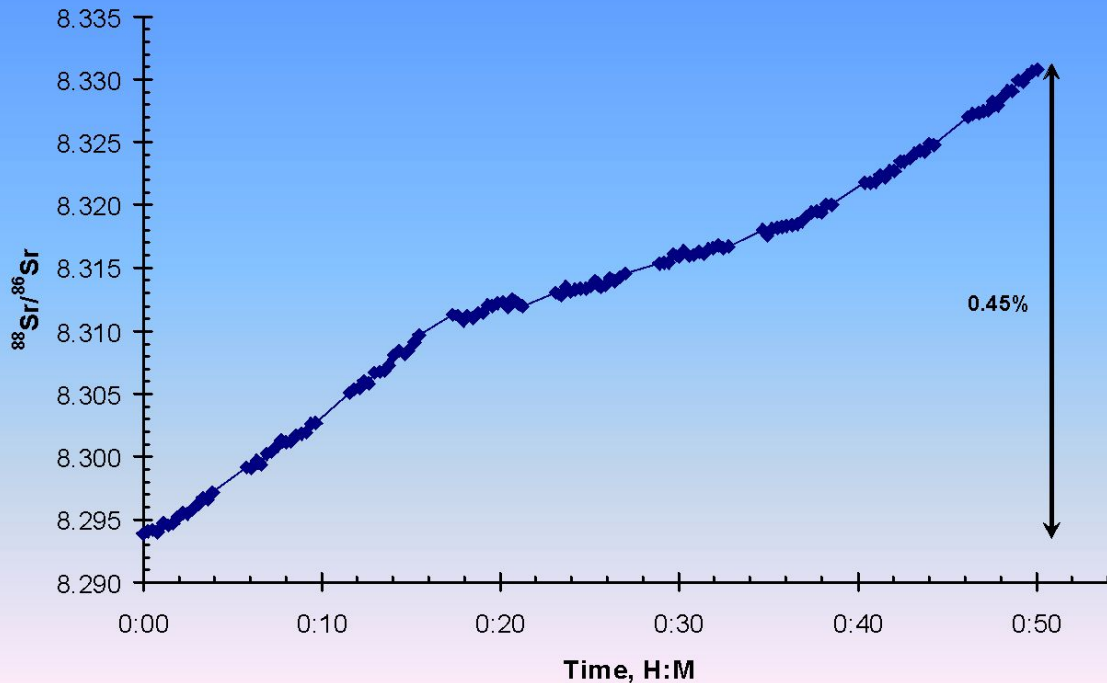
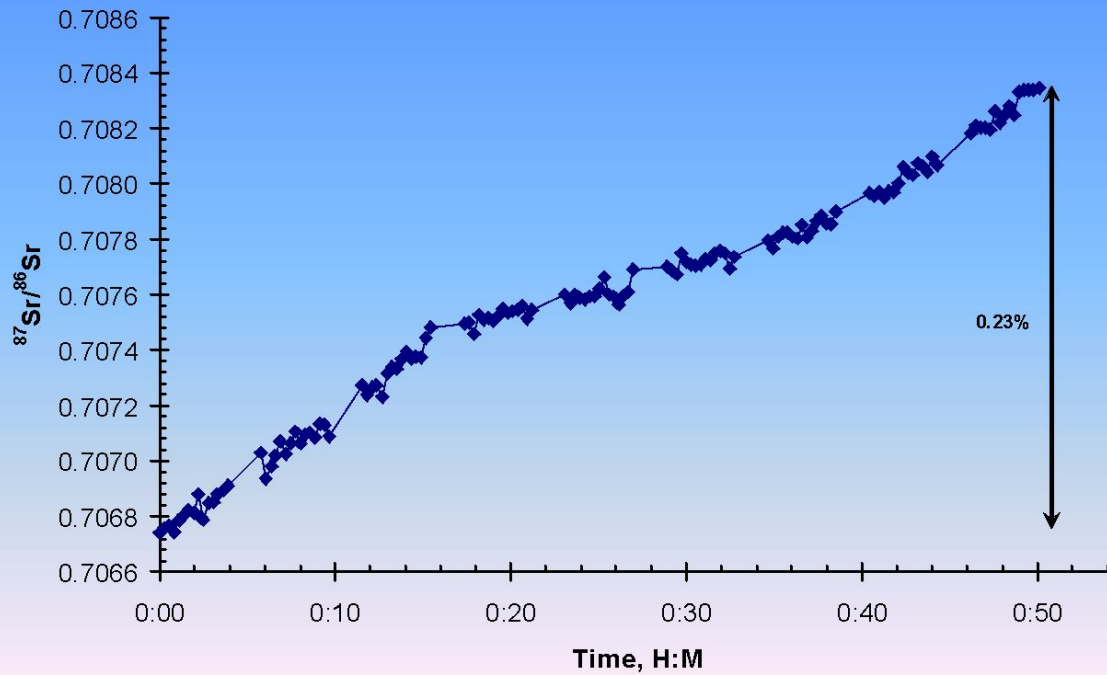


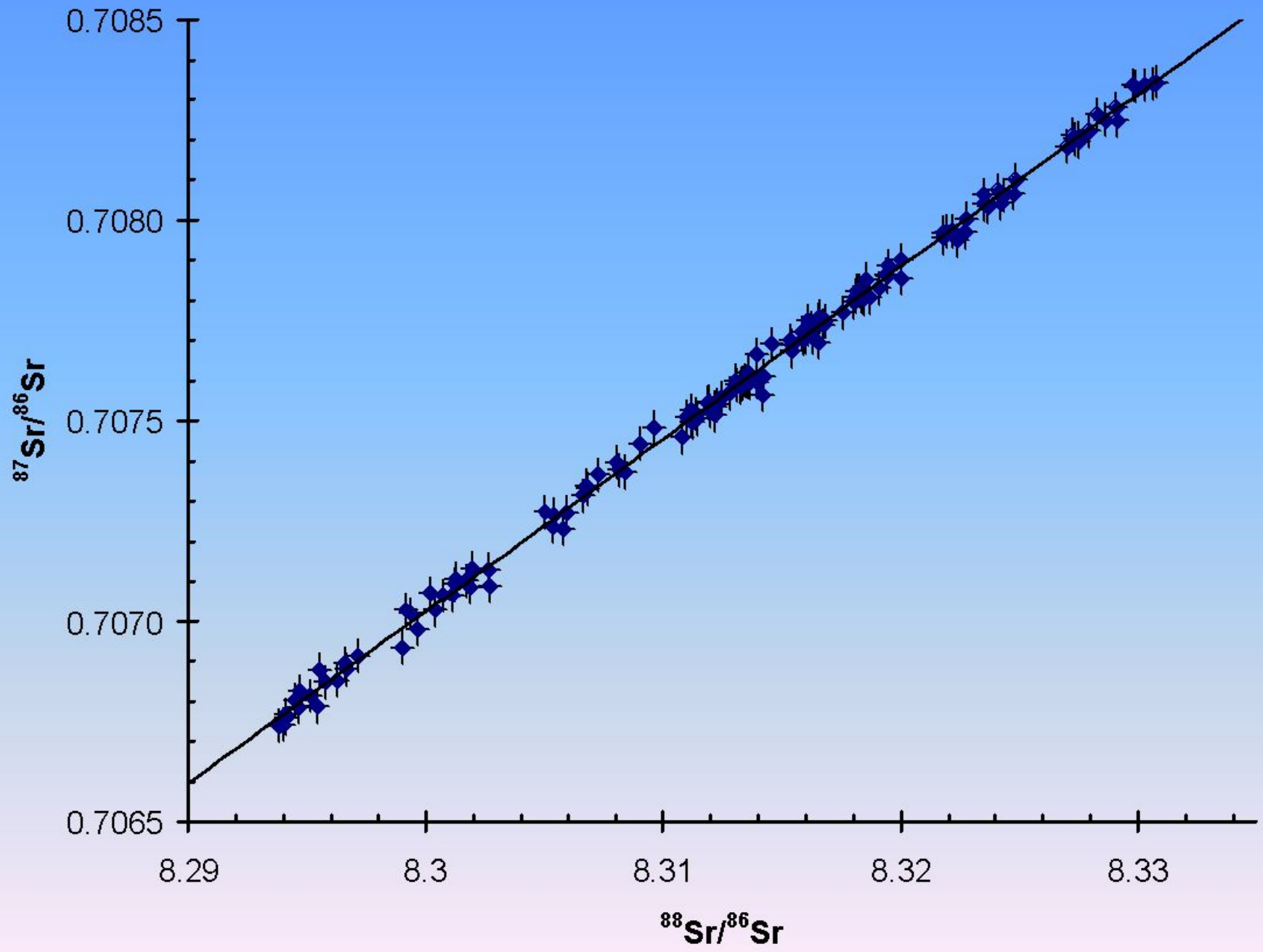
Живёт ли радиогенный стронций особой жизнью?



Масс-дискриминация
(фракционирование изотопов)
при изотопном анализе

При изотопном анализе
наблюдается
кажущееся изменение
изотопных отношений,
зависящее от атомной
массы изотопов





Нормирование изотопных отношений

A, B, C, D... – изотопы; m_A, m_B, m_C, m_D – их массы

$X = \frac{[B]}{[A]}, Y = \frac{[C]}{[A]}, Z = \frac{[D]}{[A]}$... – изотопные отношения

X, Y, Z ... – истинные изотопные отношения;

X^*, Y^*, Z^* ... – измеренные –"

$$X^* = X \cdot (1 + \alpha) \quad \alpha = k \cdot (m_B - m_A)$$

$$X^* = X \cdot [1 + k(m_B - m_A)]$$

$$Y^* = Y \cdot [1 + k(m_C - m_A)]$$

$$\left[\frac{X^*}{X} - 1 \right] = \left[\frac{Y^*}{Y} - 1 \right] \times \frac{m_B - m_A}{m_C - m_A} \text{ – линейное приближение}$$

$$\left[\frac{X^*}{X} \right] = \left[\frac{Y^*}{Y} \right] \frac{m_B - m_A}{m_C - m_A} \text{ – степенное приближение}$$

$$\left[\frac{X^*}{X} \right] = \left[\frac{Y^*}{Y} \right] \frac{\ln(m_B / m_A)}{\ln(m_C / m_A)} \text{ – экспоненциальное приближение}$$

$$\left[\frac{\left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)}{\left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)^*} \right] = \left[\frac{\left(\frac{{}^{88}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)}{\left(\frac{{}^{88}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)^*} \right]^{0.5036}$$

$$\frac{{}^{86}\text{Sr}}{{}^{88}\text{Sr}} \equiv 0.1194$$

$$\left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} \right) = \left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)^* \cdot \left[\frac{8.37521}{\left(\frac{{}^{88}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)^*} \right]^{0.5036} \quad \text{— нормирование}$$

