



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ-ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ-
ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ



ΙΩΑΝΝΑ ΓΕΡΟΝΤΙΔΟΥ

ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΤΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ,
ΕΠΙΛΟΓΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΖΙΡΚΟΝΙΩΝ ΓΙΑ ΧΡΟΝΟΛΟΓΗΣΗ
ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ U-Pb

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ

2020





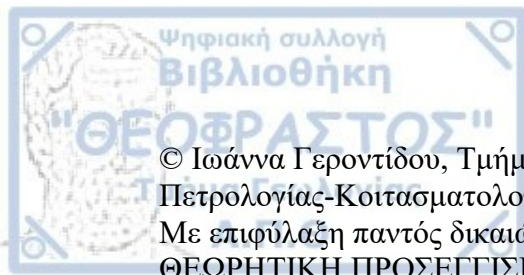
ΙΩANNA ΓEPONTIDΟΥ
Φοιτήτρια Τμήματος Γεωλογίας, ΑΕΜ: 5572

ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΤΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ, ΕΠΙΛΟΓΗΣ
ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΖΙΡΚΟΝΙΩΝ ΓΙΑ ΧΡΟΝΟΛΟΓΗΣΗ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ U-Pb

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας, Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-
Κοιτασματολογίας

Επιβλέπων

ΚΟΡΩΝΑΙΟΣ ΑΝΤΩΝΙΟΣ



© Ιωάννα Γεροντίδου, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, 2020

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΤΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ, ΕΠΙΛΟΓΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΖΙΡΚΟΝΙΩΝ ΓΙΑ ΧΡΟΝΟΛΟΓΗΣΗ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ U-Pb–
Διπλωματική Εργασία

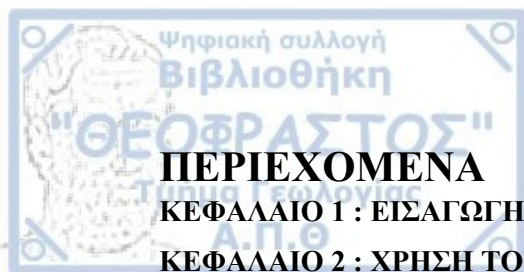
© Ioanna Gerontidou, School of Geology, Dept. of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, 2020

All rights reserved.

ZIRCON SEPARATION, SELECTION AND ANALYSIS FOR U-Pb DATING:
THEORETICAL APPROACH– *Bachelor Thesis*

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι εκφράζουν τις επίσημες θέσεις του Α.Π.Θ.



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΕΙΣΑΓΩΓΗ	6
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΖΙΡΚΟΝΙΟΥ ΩΣ ΟΡΥΚΤΟ ΧΡΟΝΟΛΟΓΗΣΗΣ	7
2.1. ΧΡΗΣΙΜΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΖΙΡΚΟΝΙΟΥ ΣΤΗΝ ΧΡΟΝΟΛΟΓΗΣΗ	7
2.2. ΠΟΥ ΣΥΝΑΝΤΑΤΑΙ ΤΟ ΖΙΡΚΟΝΙΟ	8
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ	10
3.1. ΥΠΑΙΘΡΙΑ ΕΡΕΥΝΑ	10
3.2. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΕΡΕΥΝΑ	11
3.2.1. ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΖΙΡΚΟΝΙΩΝ	11
3.2.2. ΕΠΙΛΟΓΗ ΖΙΡΚΟΝΙΩΝ – ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΣΤΙΛΠΙΝΗΣ ΤΟΜΗΣ	21
3.2.3. ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ ΤΟΜΗΣ ΜΕ ΚΑΘΟΔΟΦΩΤΑΥΓΕΙΑ (CL)	22
3.3. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΚΑΤΑΛΛΗΛΟΙ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΙ	26
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΜΕΘΟΔΟΣ U-Pb	27
4.1. ΡΑΔΙΕΝΕΡΓΟΣ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΟΥΡΑΝΙΟΥ ΣΕ ΜΟΛΥΒΔΟ	27
4.2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΒΑΣΗ ΜΕΘΟΔΟΥ U-Pb -ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΙΣΟΧΡΟΝΗΣ	28
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ	36
5.1. ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΑΣ	36
5.1.1. ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΑΣ ΕΠΑΓΩΓΙΚΑ ΣΥΖΕΥΓΜΕΝΟΥ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ ICP-MS	37
5.1.2. ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΑΣ ΜΕ ΔΙΑΛΥΜΑ ΙΣΟΤΟΠΩΝ ID-MS	38
5.1.3. ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΑΣ ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΩΝ ΙΟΝΤΩΝ SIMS	39
5.2. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕΘΟΔΩΝ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	43
5.3. ΤΕΛΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΕΠΙΛΟΓΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ	46
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 : ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ	47
6.1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΒΑΣΗ ΔΙΟΡΘΩΣΗΣ ΜΟΛΥΒΔΟΥ	47
6.2. ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ U-Pb (CALIBRATION)	51
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 : ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ISOPLOT FOR ΓΙΑ ΤΟΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟ ΗΛΙΚΙΩΝ	54
7.1. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ISOPLOT	54
7.2. ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΥ ΚΑΙ ΠΡΟΒΟΛΗΣ ΣΤΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ	61
7.3. ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ ΔΗΜΟΣΙΕΥΜΕΝΩΝ ΕΡΓΑΣΙΩΝ	63
7.3.1. ΧΡΟΝΟΛΟΓΗΣΗ GRANITE ANJERD, IRAN	64
7.3.2. ΧΡΟΝΟΛΟΓΗΣΗ GRANITE ΑΡΝΑΙΑΣ, ΧΑΛΚΙΔΙΚΗ	67
7.3.3. ΧΡΟΝΟΛΟΓΗΣΗ ΓΝΕΥΣΙΟΥ ΑΡΑΧΑ, ΒΡΑΖΙΛΙΑ	70
7.3.4. ΧΡΟΝΟΛΟΓΗΣΗ GRANITE WORTHAM, ΝΟΤΙΑ ΑΥΣΤΡΑΛΙΑ	72
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	77
ABSTRACT	77
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	78





ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η γεωχρονολόγηση πετρωμάτων και σχηματισμών απασχολεί τον επιστημονικό κόσμο για πάρα πολλά χρόνια καθώς αποτελεί ανάγκη του ανθρώπου να τοποθετήσει τα γεγονότα σε μια χρονολογική σειρά. Η χρονολόγηση με τη μέθοδο ουρανίου-μολύβδου (U-Pb) θεωρείται από τις πιο αποτελεσματικές και αξιόπιστες μεθόδους, η οποία χρησιμοποιείται σε ορυκτά όπως μοναζίτης, απατίτης, τιτανίτης, αλλανίτης, ρουτίλιο, περοβσκίτης, ξενότιμο, βαδδελειίτης και ζirkόνιο (Ireland & Williams 2003), καθώς αυτά έχουν την ικανότητα να δεσμεύουν U στη δομή τους. Τα αποτελέσματα μιας τέτοιας χρονολόγησης δεν έχουν μόνο θεωρητικό χαρακτήρα αφού έχει επιβεβαιωθεί η σημασία τους στον εντοπισμό κοιτασμάτων, στην γενετική σύνδεση μαγματικών όγκων αλλά και σε άλλους τομείς, προάγοντας την επιστημονική έρευνα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΖΙΡΚΟΝΙΟΥ ΩΣ ΟΡΥΚΤΟ ΧΡΟΝΟΛΟΓΗΣΗΣ

Το ζιρκόνιο (ZrSiO_4) είναι ένα επουσιώδες με μικρή επίσης συχνότητα εμφάνισης ορυκτό στη φύση το οποίο όμως είναι ιδανικό για την χρονολόγηση U-Pb. Η σπανιότητα του λοιπόν δημιουργεί ένα επιπλέον πρόβλημα στην εύρεση του. Αν ληφθεί υπόψη ότι απαιτούνται ιδανικής ποιότητας κρύσταλλοι και σε αρκετή ποσότητα, για την ανάλυση της ισοτοπικής γεωχρονολόγησης, φαίνεται ότι η όλη διαδικασία δεν είναι πολύ εύκολη.

Η απάντηση λοιπόν στο ερώτημα που είναι λογικό να τεθεί, γιατί να χρησιμοποιήσει ένας ερευνητής ζιρκόνια για χρονολόγηση πυριγενών πετρωμάτων, καθώς είναι δυσεύρετα, είναι ένα σύνολο ιδιοτήτων που καθιστούν το ζιρκόνιο ως την επικρατέστερη επιλογή έναντι άλλων ορυκτών που φέρουν ουράνιο στη δομή τους.

2.1. ΧΡΗΣΙΜΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΖΙΡΚΟΝΙΟΥ ΣΤΗΝ ΧΡΟΝΟΛΟΓΗΣΗ

Αρχικά ένα από τα μεγαλύτερα πλεονεκτήματα του ζιρκονίου είναι η μεγάλη του φυσική και χημική ανθεκτικότητα (Finch & Hanchar 2003) στις διαδικασίες διάλυσης, είτε είναι υδρόλυσης είτε αντικατάστασης λόγω της δομής και μεγάλης σταθερότητας του (σκληρότητα 7.5 και απουσία ευδιάκριτου σχισμού) (Bernet 2014). Αυτά τα χαρακτηριστικά είναι αρκετά σημαντικά καθώς δίνουν την δυνατότητα ελευθερίας στην λήψη δείγματος πετρώματος όσον αφορά τη κατάσταση του στην αποσάθρωση που υπόκεινται μέσα στον γεωλογικό χρόνο.

Βασικός στόχος μίας γεωχρονολόγησης πυριγενούς πετρώματος είναι η εύρεση της ηλικίας κρυστάλλωσης του πετρώματος. Είναι απαραίτητο λοιπόν να είμαστε σίγουροι ότι η ηλικία που θα βρούμε στο τέλος να αντιστοιχεί σε αυτό το γεγονός της αρχικής κρυστάλλωσης. Τα πετρώματα και τα ορυκτά, είναι συστήματα “ενεργά”. Δηλαδή τα χημικά στοιχεία που τα αποτελούν είναι ευκίνητα κατά την θέρμανση, στην προκειμένη περίπτωση από κάποιο μεταμορφικό γεγονός που ενδεχομένως θερμαίνει το σύστημα του ορυκτού περισσότερο από την θερμοκρασία κλεισίματος του. Η θερμοκρασία κλεισίματος είναι η θερμοκρασία κάτω από την οποία το ορυκτό βρίσκεται σε στερεή κατάσταση χωρίς κίνηση των στοιχείων του. Η αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από

την θερμοκρασία κλεισίματος έχει ως αποτέλεσμα το άνοιγμα του συστήματος και τη διαφυγή στοιχείων όπως ο μόλυβδος Pb ως αέριο αλλά και αλλαγή σύστασης των υπολοίπων ιχνοστοιχείων. Για το ζirkόνιο επιβεβαιώνεται εν μέρει ότι η ηλικία που υπολογίζεται από την γεωχρονολόγηση αποτελεί την ηλικία κρυστάλλωσης. Αυτό συμπεραίνεται από την υψηλή θερμοκρασία κρυστάλλωσης του ζirkονίου που αντιστοιχεί στους 900 °C (για μέγεθος κρυστάλλου 100μm) (Cherniak & Watson 2000 από Turpaud 2006), στην οποία έχει λιγότερες πιθανότητες να εκτεθεί ο κρύσταλλος και τελικώς να μεταβληθούν οι συγκεντρώσεις του ραδιενεργού ουρανίου και ραδιογενούς μόλυβδου. Κάτι τέτοιο θα έδινε αναξιόπιστα αποτελέσματα ανάλυσης.

Υπάρχει ωστόσο η περίπτωση να εμφανίζει το ζirkόνιο διακριτές ζώνες με κληρονομημένο πυρήνα. Αυτό σημαίνει πως ο πυρήνας του κρυστάλλου ήταν παλαιότερο ζirkόνιο, από κάποιο άλλο πέτρωμα, το οποίο διατηρήθηκε χωρίς να τακεί και γύρω του αναπτύχθηκε νεότερο ζirkόνιο από κρυστάλλωση διαφορετικού μάγματος, ενός ή και περισσοτέρων. Στην περίπτωση αυτή τόσο οι ζώνες μεταξύ τους όσο και ο κληρονομημένος πυρήνας, θα εμφανίζουν διαφορές στην ηλικία που θα αντικατοπτρίζουν διαφορετικά γεωλογικά γεγονότα. Μας δίνεται λοιπόν η δυνατότητα να χρονολογήσουμε και να ερμηνεύσουμε διαφορετικά γεγονότα που μπορεί να “απομνημονεύσει” το ζirkόνιο.

2.2. ΠΟΥ ΣΥΝΑΝΤΑΤΑΙ ΤΟ ΖΙΡΚΟΝΙΟ

Το ζirkόνιο σχηματίζεται συχνότερα στα πυριγενή ενδιάμεσης ως όξινης σύστασης κορεσμένα σε πυρίτιο πετρώματα και λιγότερο στα ακόρεστα.

Κατά την κλασματική κρυστάλλωση του μάγματος τα διάφορα ιχνοστοιχεία τα οποία είναι συμβιβαστά και έχουν δηλαδή την τάση να σχηματίσουν τη στερεή φάση θα αρχίσουν να μπαίνουν στη δομή των πρώτων κρυσταλλούμενων στερεών. Υπάρχουν κάποια ιχνοστοιχεία όμως τα οποία είναι ασυμβίβαστα και έχουν την τάση να παραμένουν στην υγρή φάση, δηλαδή στο υπολειμματικό μάγμα με αποτέλεσμα να μη κρυσταλλώνονται στα πρώτα στάδια αυτής της διαδικασίας. Το ζirkόνιο (Zr) είναι ένα τέτοιο χημικό στοιχείο το οποίο αυξάνεται με τη διαφοροποίηση του μάγματος στο υπολειμματικό τήγμα κατά τη κλασματική κρυστάλλωση ώπου φτάνει σε ένα σημείο που «αναγκάζεται» λόγω υπερκορεσμού σε Zr να κρυσταλλωθεί και επειδή δεν μπορεί λόγω δομής να αντικαταστήσει κάποιο άλλο χημικό στοιχείο, κρυσταλλώνει το ορυκτό

ζirkόνιο. Το ουράνιο είναι και αυτό ένα στοιχείο ασυμβίβαστο που δεν μπαίνει σε κάποιο κύριο ορυκτό. Όμως λόγω παρόμοιου μεγέθους (ιοντική ακτίνα) και σθένους αντικαθιστά το Zr (Finch & Hanchar 2003) καταλαμβάνοντας θέση στο πλέγμα του ορυκτού.

Αυτά τα στάδια κρυστάλλωσης που αναφέρονται, είναι τα τελευταία και αντιστοιχούν στα όξινα πλουτωνικά πετρώματα, καθώς όπως είναι γνωστό στη διαφοροποίηση του μάγματος κρυσταλλώνονται πρώτα τα φτωχά σε πυρίτιο ορυκτά που συνθέτουν τα υπερβασικά πετρώματα τα οποία χαρακτηρίζονται από μηδενική συγκέντρωση σε ζirkόνιο (όπως και τα ανθρακικά πετρώματα) (Bernet 2014).

Ο εντοπισμός λοιπόν ζirkονίων θα πρέπει να επιχειρηθεί σε όξινα και πλούσια σε πυρίτιο πετρώματα όπως είναι ο γρανίτης, ο γρανοδιορίτης, ο τοναλίτης καθώς και τα μεταμορφωμένα αντίστοιχα (κυρίως ορθογνεύσιος) και σε ιζηματογενή πετρώματα στους αρκόζες (Poldervaart 1955,1956 και Deer et al. 1992 από Bernet 2014). Τα πλουτωνικά που αναφέρθηκαν μπορούν σύμφωνα με τον Bernet (2014) να ονομαστούν με τον γενικό όρο ως γρανιτικά. Όπως έχει προαναφερθεί δεν έχει σημασία πόσο αποσαθρωμένο είναι το πέτρωμα από το οποίο θα παρθούν τα δείγματα καθώς το ζirkόνιο μπορεί να υποστεί τις διάφορες διαδικασίες διάβρωσης του γεωλογικού χρόνου και παρόλα αυτά να κρατήσει την δομή του άθικτη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

3.1. ΥΠΑΙΘΡΙΑ ΕΡΕΥΝΑ

Η εργασία στο ύπαιθρο αποτελεί μια χρονοβόρα και δαπανηρή διαδικασία οπότε είναι σημαντικό να γίνει η λήψη δειγμάτων προς ανάλυση όσο το δυνατόν πιο αποδοτικά χωρίς περιττές διαδρομές στη περιοχή μελέτης.

Η δειγματοληψία εξαρτάται από το μέγεθος των ζirkονίων, την ποσότητα και την ποιότητα αυτών σύμφωνα με τα κριτήρια που κάνουν έναν κρύσταλλο κατάλληλο και που θα αναλυθούν στη συνέχεια. Προτού γίνει όμως η τελική δειγματοληψία πρέπει να γίνει έρευνα των παραπάνω παραμέτρων.

Πρώτο βήμα είναι να γίνει μια λεπτή τομή του πετρώματος ενδιαφέροντος για να παρατηρηθεί το μέγεθος των ζirkονίων και η συχνότητα εμφάνισης τους στο πέτρωμα. Το μέγεθος του μεγαλύτερου άξονα ενός τυπικού κρυστάλλου ζirkονίου κυμαίνεται στα 20-250 μm (Hoskin & Schaltegger 2003). Το μέγεθος σε συνδυασμό με τη συχνότητα εμφάνισης στην τομή είναι απαραίτητο να χαρακτηριστούν για να υπολογισθεί πόσα κιλά δείγματος πρέπει να παρθούν ώστε να μελετηθούν στο τέλος 30 με 40 κρύσταλλοι ζirkονίου όπως αναφέρουν οι Turpaud (2006) και Δρακούλης (2019). Σύμφωνα με τον Bernet (2014) έχει εκτιμηθεί ότι για τον γρανίτη, ρυόλιθο και γνεύσιο μπορεί να γίνει συλλογή 4-5 κιλά δείγματος, παραμένει ωστόσο η ανάγκη της επιβεβαίωσης με παρατήρηση τομών του πετρώματος.

Μία προεργασία του δείγματος γίνεται από το ύπαιθρο. Είναι απαραίτητο να πραγματοποιηθεί σπάσιμο του πετρώματος σε μέγεθος γροθιάς (ενδεικτικά 5 cm-5 cm-10 cm διαστάσεις) ώστε να μπορεί να μπει και να γίνει η θραύση στον σπαστήρα του εργαστηρίου, ενώ πρέπει να γίνει καθαρισμός από τυχόν βλάστηση, έδαφος ή ίχνη αποσάθρωσης. Είναι ακόμη σημαντικό να χαρακτηριστούν με ετικέτες τα δείγματα στις σακούλες δειγματοληψίας είτε πρόκειται για λήψη δείγματος από μεμονωμένες θέσεις είτε από θέσεις που αποτελούν ένα προφίλ ύψους ή πλάτους (Bernet 2014).

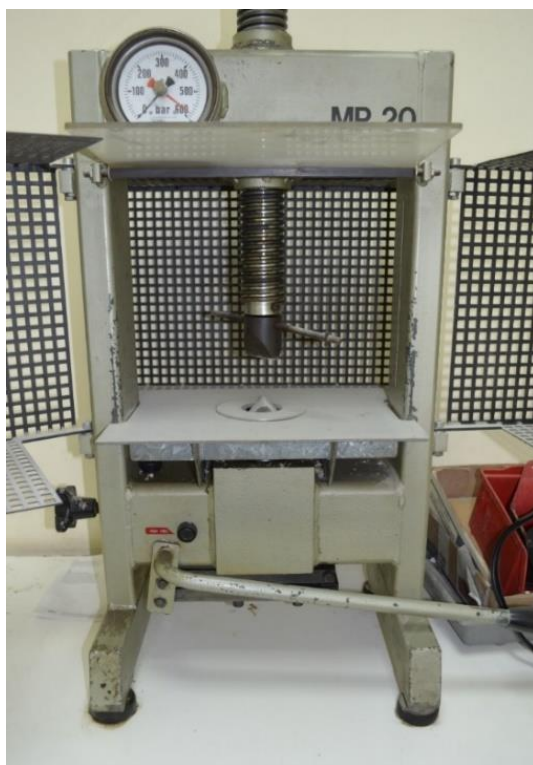
3.2. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

3.2.1. ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΖΙΡΚΟΝΙΩΝ

Μετά την λήψη των δειγμάτων όπως αναλύθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, η διαδικασία συνεχίζεται στο εργαστήριο με την απόληψη των ζirkονίων από το πέτρωμα. Στόχος είναι να καταλήξουμε με αυτοτελείς κρυστάλλους ζirkονίου και όχι με συσσωματώματα ορυκτών για αυτό μας απασχολεί το μέσο μέγεθος των ζirkονίων που θα αναλύσουμε. Η διαδικασία αυτή αποτελείται από επιμέρους βήματα που περιγράφονται στη συνέχεια.

Βήμα 1^ο Θραύση

Πραγματοποιείται θραύση του πετρώματος σε μηχανικό σπαστήρα (Εικ. 3.1) σε μεγέθη 7-10 mm (Δρακούλης 2019). Αφού τοποθετήσουμε το δείγμα μεγέθους γροθιάς, όπως αναφέρθηκε, στην εσοχή και ασφαλίσουμε το θάλαμο του σπαστήρα για να αποφύγουμε τραυματισμό από εκτίναξη, τραβάμε το μοχλό. Στο όργανο αναγράφεται η πίεση που ασκείται σε bars. Η πίεση αυτή εξαρτάται από την αποσάθρωση του πετρώματος η οποία είναι αντιστρόφως ανάλογη με τη πίεση που θα χρειαστεί για να σπάσει το δείγμα. Χρειάζεται προσοχή σε αυτό το στάδιο για να μη χαθεί ωφέλιμο υλικό από υπερβολικό σπάσιμο.



Εικόνα 3.1. Μηχανικός σπαστήρας εργαστηρίου ΑΠΘ. Φωτογραφία από προσωπικό αρχείο.

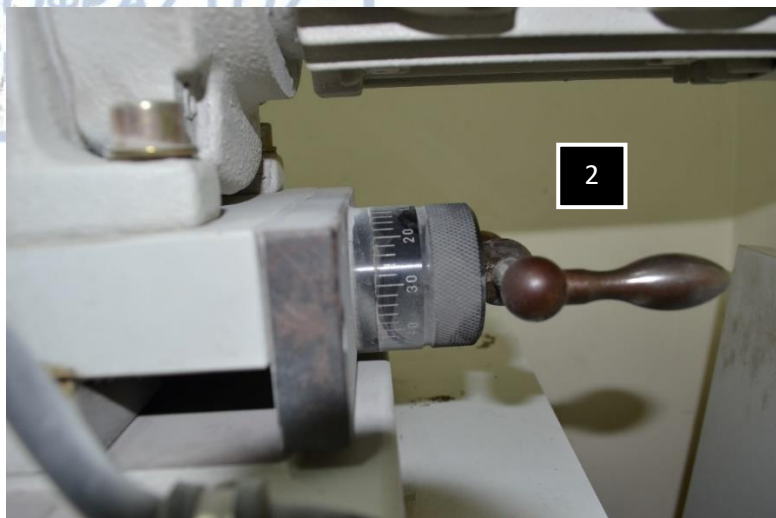
Γίνεται κοκκοποίηση του υλικού σε μέγεθος μικρότερο των 0,5 mm (Turpaud 2006) σε όργανο που ονομάζεται κοκκοποιητής (Εικ 3.2). Στις Εικ. 3.3-3.6 φαίνονται με αναγραφές οι λεπτομέρειες του οργάνου της Εικ. 3.2.



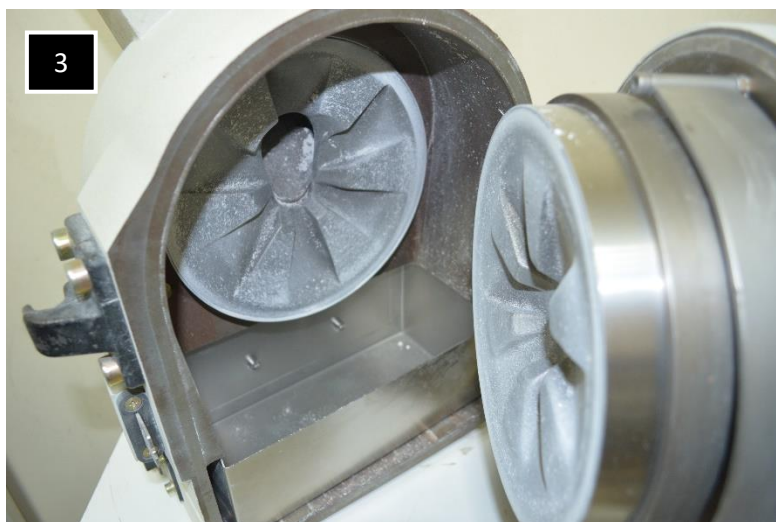
Εικόνα 3.2. Κοκκοποιητής εργαστηρίου ΑΠΘ. Φωτογραφία από προσωπικό αρχείο.



Εικόνα 3.3. Θέση εισαγωγής σπασμένου δείγματος. Φωτογραφία από προσωπικό αρχείο.



Εικόνα 3.4. Στρόφιγγα καθορισμού μεγέθους κοκκοποίησης. Φωτογραφία από προσωπικό αρχείο.



Εικόνα 3.5. Σιαγόνες κοκκοποιητή. Φωτογραφία από προσωπικό αρχείο.



Εικόνα 3.6. Συρτάρι τελικού κοκκοποιημένου υλικού. Φωτογραφία από προσωπικό αρχείο.

Πραγματοποιείται πολύ καλό πλύσιμο ώστε να απομακρυνθούν σωματίδια σκόνης που έχουν δημιουργηθεί από την μέχρι τώρα διαδικασία. Αυτό πραγματοποιείται σε δοχεία με νερό περιμένοντας το χρήσιμο υλικό (κόκκοι) να καθιζήσει και να μπορέσουμε να αδειάσουμε το νερό μαζί με τα ανεπιθύμητα αιωρούμενα σωματίδια. Επαναλαμβάνονται πολλές τέτοιες πλύσεις μέχρι το νερό να εμφανίζεται καθαρό στο δοχείο με το δείγμα.

Βήμα 4^ο Κοσκίνισμα

Κοσκινίζεται το υλικό με χειροκίνητα κόσκινα (Εικ. 3.7) ή διάταξη δονούμενων κοσκίνων (Εικ. 3.8). Λαμβάνεται το κλάσμα που θα είναι μικρότερο από 250 μ m (60 mesh) καθώς τόσο κυμαίνεται το μέγεθος του ζirkονίου. Αυτό το κλάσμα αλλάζει ανάλογα με το μέγεθος του ζirkονίου που έχει παρατηρηθεί πρωτύτερα στην λεπτή τομή του πετρώματος-δείγματος.



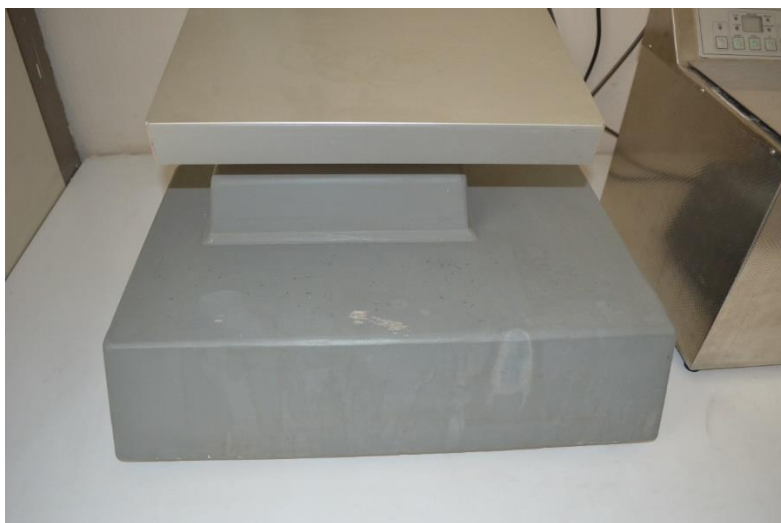
Εικόνα 3.7. Χειροκίνητα κόσκινα



Εικόνα 3.8. Διάταξη δονούμενων κοσκίνων

Βήμα 5^ο Δονούμενη τράπεζα

Με αυτό το βήμα περνάμε στον διαχωρισμό και απομάκρυνση των υπόλοιπων ορυκτών. Με τη χρήση δονούμενης τράπεζας (Εικ. 3.9) σε θέση μικρής γωνίας κλίσης απομακρύνεται ο βιοτίτης. Αυτός ο διαχωρισμός είναι δυνατός επειδή λόγω δομής φυλλαρίου (ελαφρύ), ο βιοτίτης μένει στα ανώτερα τμήματα της τράπεζας. Στην ίδια θέση μένουν και τα αργιλικά ορυκτά (ελαφριά). Τα πιο βαριά ορυκτά δηλαδή χαλαζίας, άστριοι, μαγνητικά και ζirkόνιο παρασύρονται χαμηλότερα.



Εικόνα 3.9. Δονούμενη τράπεζα εργαστηρίου ΑΠΘ. Φωτογραφία από προσωπικό αρχείο.

Βήμα 6^ο Μαγνητικός διαχωρισμός

Σε αυτό το σημείο έχει απομείνει το πιο βαρύ υλικό. Αυτό απλώνεται καλά ώστε να είναι απομακρυσμένα όλα τα ορυκτά μεταξύ τους χωρίς να αλληλεπικαλύπτονται. Γίνεται πέρασμα των ορυκτών με έναν μαγνήτη χειρός ώστε να απομακρυνθεί ο μαγνητίτης.

Σε αυτό το στάδιο μπορεί να πραγματοποιηθεί και μαγνητικός διαχωρισμός με εργαστηριακό μαγνητικό διαχωριστή (Εικ. 3.10). Με αυτόν τον τρόπο θα απομακρυνθεί “πλήρως” ο τυχόν μαγνητίτης και βιοτίτης που έχουν μείνει ως υπόλειμμα. Στις Εικ. 3.12-3.15 φαίνονται με αναγραφές οι λεπτομέρειες του οργάνου της Εικ. 3.10 και στην Εικ. 3.11 ο πίνακας ελέγχου του οργάνου.



Εικόνα 3.10. Μαγνητικός διαχωριστής εργαστηρίου ΑΠΘ. Φωτογραφία από προσωπικό αρχείο.



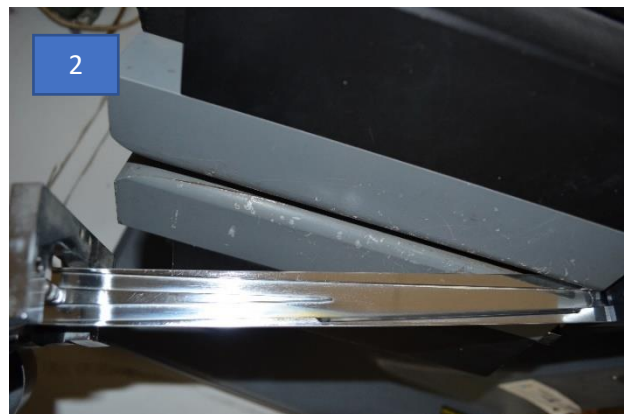
Εικόνα 3.11. Κάτοψη πίνακα ελέγχου μαγνητικού διαχωριστή. Φωτογραφία από προσωπικό αρχείο.



Εικόνα 3.12. Θέση εισαγωγής υλικού. Φωτογραφία από προσωπικό αρχείο.



Εικόνα 3.14. Δοχεία συλλογής τελικού διαχωρισμένου υλικού. Φωτογραφία από προσωπικό αρχείο.



Εικόνα 3.13. Ταινία μεταφοράς υλικού. Φωτογραφία από προσωπικό αρχείο.



Εικόνα 3.15. Ανοιχτόχρωμο δοχείο (αριστερά) μη μαγνητικών ορυκτών. Σκουρόχρωμο δοχείο (δεξιά) μαγνητικών ορυκτών. Φωτογραφία από προσωπικό αρχείο.

Με αυτά τα βήματα έχουν γίνει όλες οι μέθοδοι ώστε να εμπλουτισθεί το υλικό σε σαλικά ορυκτά (χαλαζία, άστριο) και ζirkόνια (Δρακούλης 2019) και προχωρούμε στον τελικό διαχωρισμό των ζirkονίων.

Βήμα 7^ο Βαρέα διαλύματα

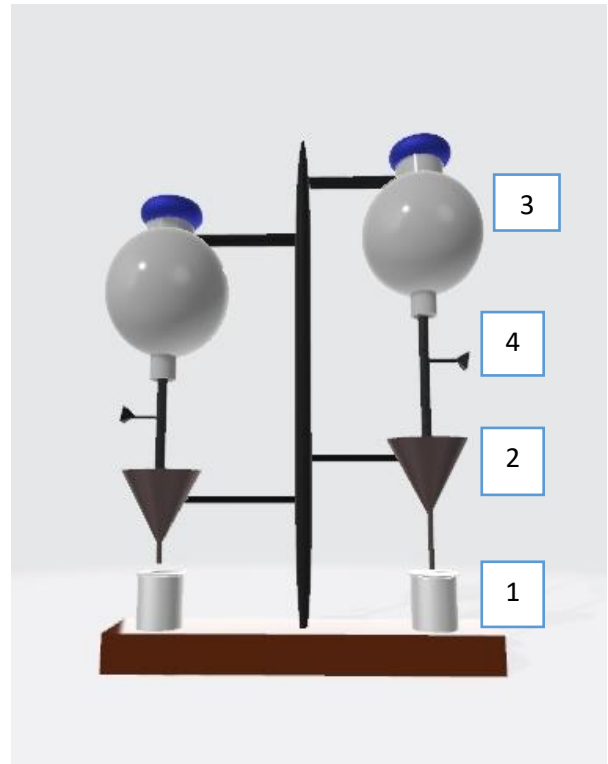
Η μέθοδος των βαρέων διαλυμάτων στηρίζεται στην διαφορά ειδικού βάρους του ζirkονίου, χαλαζία και των αστρίων. Το ειδικό βάρος του χαλαζία είναι 2,65 και των αστρίων κυμαίνεται στα 2,6-2,8 ενώ του ζirkονίου είναι 4,6-4,7 (Θεοδωρίκας 2013). Στόχος αυτής της μεθόδου είναι να δημιουργηθεί ένα διάλυμα με ειδικό βάρος ενδιάμεσο των παραπάνω τιμών ώστε να επιπλεύσουν οι κρύσταλλοι χαλαζία και αστρίων και να καταβυθιστούν αυτοί των ζirkονίων.

Απαραίτητα σκεύη για δύο δείγματα:

- 4 ποτήρια ζέσεως 250 ml
- 2 ποτήρια ζέσεως 150 ml
- 2 ράβδοι ανάδευσης με κεκαμμένη άκρη
- 2 πλαστελίνες
- 2 χωνιά
- 2 κωνικές φιάλες 500cc με καπάκι από τεφλόν και βαλβίδες από τεφλόν
- 1 στατήρα για 4 αγκώνες, 2 για τα χωνιά και 2 για τις κωνικές φιάλες
- 1 πλάκα για ζέσταμα
- 4 φίλτρα
- 400 ml μεθυλοϊωδιδίο CH_2I_2 με ειδική βαρύτητα $d=3,325$ στους 25°C (SIGMA-ALDRICH)
- Πλαστικά γάντια
- Δοχείο για ανάκτηση του διαλύματος
- Αρκετά λίτρα ακετόνης
- Δοχείο για την ανάκτηση της ακετόνης και υγρού



Εικόνα 3.16. 3D προσομοίωμα διάταξης μεθόδου βαρέων διαλυμάτων υπό γωνία. Δημιουργία σε λογισμικό Paint 3D Microsoft.



Εικόνα 3.17. 3D προσομοίωμα διάταξης μεθόδου βαρέων διαλυμάτων μπροστινή όψη. Δημιουργία σε λογισμικό Paint 3D Microsoft.

Στις Εικ. 3.16 και 3.17 φαίνεται σε 3D προσομοίωμα η διάταξη της μεθόδου βαρέων διαλυμάτων με τις αναγραφές στην Εικ. 3.17 να χρησιμοποιούνται ως αναφορά των σκευών στη περιγραφή της διαδικασίας στην συνέχεια.

Διαδικασία για την κάθε στήλη

1. Βάζουμε ένα ποτήρι ζέσεως των 250 ml στο τέλος της στήλης (ένδειξη 1 στην Εικ. 3.17), στον πρώτο αγκώνα το χωνί με το φίλτρο (ένδειξη 2 στην Εικ. 3.17) με αναγραφή ότι πρόκειται για το βαρύ υλικό και στο δεύτερο αγκώνα την κωνική φιάλη με 200 ml διάλυμα (ένδειξη 3 στην Εικ. 3.17).
2. Ρίχνουμε τη σκόνη υλικού στη φιάλη και αναδεύουμε με τη ράβδο που στηρίζουμε στην πλαστελίνη γύρω από το στόμιο (μπλε στόμιο στην Εικ. 3.17).
3. Περιμένουμε 20 λεπτά και αναδεύουμε ξανά μόνο το πάνω μέρος πιο ήρεμα και περιμένουμε άλλα 20 λεπτά.
4. Μετά από αυτόν τον χρόνο ανοίγουμε λίγο την στρόφιγγα (ένδειξη 4 στην Εικ. 3.17) ώστε να πάρουμε το υλικό που έχει συγκεντρωθεί στον πάτο της κωνικής φιάλης στο φίλτρο της χοάνης. Στο ποτήρι συγκεντρώνεται το βαρύ διάλυμα που μαζεύουμε σε ένα δοχείο.
5. Αφού στραγγίξει καλά παίρνουμε το φίλτρο και το βάζουμε σε ένα ποτήρι των 150 ml και πλένουμε δυο φορές με ακετόνη. Στο φίλτρο αυτό περιέχεται το βαρύ υλικό, δηλαδή τα ζirkόνια. Αδειάζουμε την υπόλοιπη ακετόνη με το βαρύ διάλυμα σε δοχείο που μαζεύουμε την ακετόνη.
6. Βάζουμε το ποτήρι στη θερμή πλάκα. Είναι σημαντικό μόλις πάρουμε το φίλτρο από το χωνί να βάλουμε ένα άλλο με αναγραφή ότι πρόκειται για το ελαφρύ υλικό.
7. Ανοίγουμε πάλι τη στρόφιγγα και αδειάζουμε την φιάλη. Το ελαφρύ υλικό μένει στο φίλτρο το χωνιού και όλο το διάλυμα πάει κάτω και το μαζεύουμε στο δοχείο του.
8. Βάζουμε άλλο ποτήρι 250 ml κάτω από το χωνί και ξεπλένουμε την κωνική φιάλη και το ελαφρύ υλικό με πολύ ακετόνη.
9. Ακολουθούμε την ίδια διαδικασία για το ελαφρύ υλικό παίρνοντας το φίλτρο σε άλλο ποτήρι 150 ml αφήνοντας το να στραγγίξει.
10. Το βαρύ υλικό που συγκεντρώνουμε το περνάμε 3 φορές από μαγνητικό διαχωριστή στα 0,1, 0,5 και 1 A. Σε αυτό το στάδιο ενώ έχουν συγκεντρωθεί μόνο τα ζirkόνια ξαναπερνούν από μαγνητικό διαχωρισμό για να επιβεβαιωθεί η απουσία μαγνητικών ορυκτών. Μπορούμε επίσης να υποβάλλουμε τα ζirkόνια υπό μαγνητικό πεδίο έντασης 1,2 A μέχρι και 1,8 A ώστε να διαχωριστούν μεταμικτικοί και με εγκλείσματα κρύσταλλοι (Zachariadis 2007).

Όπως είναι κατανοητό είναι σημαντικό να αποθηκευτεί το βαρύ διάλυμα λόγω κόστους αγοράς αλλά κυρίως λόγω τοξικότητας του υλικού που απαγορεύει την διοχέτευση του στο υδρολογικό δίκτυο.

3.2.2. ΕΠΙΛΟΓΗ ΖΙΡΚΟΝΙΩΝ – ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΣΤΙΛΠΝΗΣ ΤΟΜΗΣ

Όπως αναφέρθηκε χρειάζονται περίπου 30 κρύσταλλοι ζirkονίου για την χρονολόγηση. Δεν είναι όμως κατάλληλοι όλοι οι κρύσταλλοι ζirkονίου που έχουν διαχωριστεί με την προηγούμενη διαδικασία για την χρονολόγηση. Για την επιλογή των ζirkονίων πρέπει να πληρούνται ορισμένα κριτήρια που αφορούν τη δομή τους. Οι κρύσταλλοι μελετώνται κάτω από το στερεοσκόπιο και με εικόνες καθοδοφωταύγειας.

Για την παρασκευή στιλπνής τομής σύμφωνα με τη διαδικασία που χρησιμοποιούν τα εργαστήρια των πανεπιστημίων Stanford (2019), Montana State University (MNF 2020), VSEGEI (CIR 2020) και Australian National University (ANU 2017), ακολουθούνται τα εξής βήματα:

1^ο βήμα Στερεοσκόπιο

Επιλογή στο στερεοσκόπιο ιδιόμορφων κρυστάλλων χωρίς εμφανή εγκλείσματα και τοποθέτηση αυτών σε τεφλόν διαμέτρου 25,4 mm και πάχους 5-6 mm με ταινία διπλής όψης Kapton.

Το μήκος των σειρών κρυστάλλων πρέπει να είναι 10-14 mm και να απέχουν από την περιφέρεια του τεφλόν τουλάχιστον 4 mm. Υπολογίζονται περίπου 4 σειρές στις οποίες ανάλογα τη μέθοδο ανάλυσης θα πρέπει να συμπεριληφθούν γνωστά ζirkόνια αναφοράς με γνωστά χαρακτηριστικά-στοιχεία και ηλικία που θα χρησιμοποιηθούν για την χρονολόγηση των αγνώστων-υπό μελέτη.

2^ο βήμα Εποξειδική ρητίνη

Βύθιση τεφλόν σε ειδική πλαστική θήκη με εποξειδική ρητίνη (Epofix, Specifix) με την πλευρά των ζirkονίων να κοιτάει κάτω. Λόγω τοξικότητας των αερίων που δημιουργούνται με την χρήση αυτών των ρητινών είναι υποχρεωτική η εργασία σε καλά αεριζόμενους χώρους αν και πλέον έχει μειωθεί η εκπομπή τέτοιων αερίων.

3^ο βήμα Στερεοποίηση

Μετά την στερεοποίηση αφαιρείται το δείγμα από την θήκη ως εκμαγείο. Η στερεοποίηση αυτή είναι δυνατόν να κρατήσει και ως δύο μέρες.

Πραγματοποιείται λείανση χειρωνακτικά με τρίψιμο της τομής σε νοτισμένες επιφάνειες γυαλιού με σκόνη ανθρακοπυριτίου. Η σκόνη αυτή έχει μεγάλη σκληρότητα με κανονική κοκκομετρία και μετρίεται σε κόκκους ανά τετραγωνικό χιλιοστό (Mesh). Για την στιλπνή τομή ξεκινάει η λείανση από 400 mesh και καταλήγει μέχρι και 1200 mesh.

5^ο βήμα Στίλβωση

Η στίλβωση μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορους τρόπους. Στη κατασκευή τομής για ζirkόνια στη βιβλιογραφία φαίνεται να χρησιμοποιείται η μέθοδος με ειδικά υφάσματα και διαμαντόσκονη και η οποία θα περιγραφεί στη συνέχεια όπως αναφέρουν οι Σκλαβούνος et al. 2011. Όπως περιεγράφηκε στην λείανση, σε τροχούς όμως αυτή τη φορά χρησιμοποιούνται ειδικά υφάσματα και διαδοχικά διαμαντόπαστες 6μm (με υφάσμα DUR), 3μm (με υφάσμα MOL) και 1μm (με υφάσμα NAP). Ως λιπαντικό χρησιμοποιείται LUBRICANT-blue που είναι συνδυασμός αλκοόλης και λιπαντικού. Τελικό αποτέλεσμα της στίλβωσης είναι μια τέλεια επιφάνεια χωρίς ανώμαλες προεξοχές και εσοχές.

Σε όλα τα στάδια της παραπάνω διαδικασίας είναι σημαντική η καθαριότητα της τομής. Ο καθαρισμός αυτός της τομής πραγματοποιείται μέσα σε αλκοόλη και λουτρό υπερήχων.

3.2.3. ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ ΤΟΜΗΣ ΜΕ ΚΑΘΟΔΟΦΩΤΑΥΓΕΙΑ (CL)

Τέλος, η στιλπνή τομή εξετάζεται με τη μέθοδο της καθοδοφωταύγειας με στόχο την μελέτη της εσωτερικής δομής των κρυστάλλων. Η μέθοδος της παγχρωματικής καθοδοφωταύγειας με χρήση ανιχνευτή CL στο ηλεκτρονικό σαρωτικό μικροσκόπιο (SEM) χρησιμοποιείται τώρα ευρέως στους κρυστάλλους ζirkονίου.

Η στιλπνή τομή των ζirkονίων για να μελετηθεί πρέπει πρώτα να υποστεί εξάχνωση με άνθρακα ώστε να καθιστεί αγωγίμη. Με τη μέθοδο αυτή παρατηρούνται, όπως αναφέρθηκε, οι εικόνες της εσωτερικής δομής των κρυστάλλων. Με τον όρο εσωτερική δομή ονομάζουμε τις διαφορές που εμφανίζει στο εσωτερικό του το ζirkόνιο καθώς είναι ετερογενές λόγω χημικής και δομικής διαφοροποίησης στη σύσταση του (Nasdala et al. 2003). Στη δομή αυτή παρατηρούνται σπασίματα, εγκλείσματα (ρευστά και μη) (Thomas et al. 2003) ή ζώνωση.

- Τα σπασίματα ή η διαταραγμένη δομή που εμφανίζουν οι κρύσταλλοι ζirkονίου μπορεί να ευθύνονται σε δύο αιτίες. Πρώτων λόγω ενδογενούς ραδιενέργειας (μεταμικτικοί κρύσταλλοι) και δεύτερον λόγω αρχικής αδυναμίας του πλέγματος του κρυστάλλου.
- Τα εγκλείσματα φέρουν πρόβλημα στην χρονολόγηση καθώς δείχνουν αστάθεια στη κρυστάλλωση του μάγματος ή και μερική τήξη του πετρώματος (Δρακούλης 2019). Γεγονότα που επηρεάζουν την θερμοκρασία κλεισίματος του ζirkονίου και μειώνουν την ακρίβεια του αποτελέσματος χρονολόγησης. Υπάρχουν τεχνικές ομοιογενοποίησης τους, όμως δεν ενθαρρύνονται καθώς υπάρχει κίνδυνος απώλειας μολύβδου οπότε και προτιμάται η αποφυγή χρήσης αυτών των κρυστάλλων.
- Η ζώνωση αναφέρουν οι Nasdala et al. (2003) στους κρυστάλλους μπορεί να εμφανίζεται συνήθως με τρεις τρόπους. Χαρακτηριστικότερη των ορυκτών πυριγενούς προέλευσης είναι η ανάπτυξη συγκεντρικών επαναλαμβανόμενων ζωνών (oscillatory zoning) λόγω αλλαγών στη σύσταση κατά την κρυστάλλωση (τρόπος διάταξης των ιχνοστοιχείων κατά την κρυστάλλωση). Ακόμη αναπτύσσεται ζώνωση σε τομείς έδρες (sector zoning). Ειδική περίπτωση ζώνωσης θεωρούνται και τα ανακρυσταλλωμένα μοτίβα ζirkονίου γύρω από κληρονομημένο κρύσταλλο ζirkονίου. Σε αυτήν την περίπτωση η ηλικία του πυρήνα θα είναι παλαιότερη και η ηλικία κρυστάλλωσης του κυρίως μάγματος θα προκύψει από την περιφέρεια.

Με τις μεθόδους ανάλυσης που χρησιμοποιούνται κυρίως, μπορούν να επιλεγθούν συγκεκριμένα σημεία στον κρύσταλλο που θα χρονολογηθούν. Είναι σημαντικό λοιπόν να προσδιορίσουμε σε ποιο σημείο του κρυστάλλου γίνεται η ανάλυση και χρονολόγηση και τι θα σημαίνει αυτό γεωλογικά για το αποτέλεσμα. Χρήζει προσοχής ο προσδιορισμός των σημείων, αν πρόκειται για ζώνη πυριγενούς προέλευσης και άρα από γεγονός κανονικής κρυστάλλωσης ή αν πρόκειται για ανακρυστάλλωση ή και μεταμόρφωση (Turpaud 2006). Στη τελευταία περίπτωση η ηλικία που θα πάρουμε στο τέλος θα πρόκειται για χρονολόγηση νεότερου γεγονότος θέρμανσης/μεταμόρφωσης του συστήματος και όχι αρχικής κρυστάλλωσης μάγματος.

Με την παρατήρηση εικόνων καθοδοφωταύγειας ξεχωρίζουν οι δομές των μαγματικών και των μεταμορφωμένων ζirkονίων. Στους κρυστάλλους πυριγενούς προέλευσης οι ζώνες είναι συγκεντρικές και περιοδικές. Στα μεταμορφωμένα η ζώνωση είναι σποραδική, ανομοιογενής δίνοντας την εικόνα λεκέδων ενώ μπορεί ακόμη να είναι διάστικτη ως απαρατήρητη (Reiners et al. 2017).

Οι εικόνες καθοδοφωταύγειας αποκαλύπτουν ακόμη κενά στη ζώνωση που έχουν ενδεχομένως τα ζirkόνια. Τέτοια κενά ευθύνονται σε αναρρόφηση στοιχείων (διάλυση ως αποτέλεσμα ανισορροπίας του κρυστάλλου) και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να αξιολογηθεί ο υποκορεσμός σε χημικά στοιχεία αλλά και η αρχική μορφολογία των κληρονομημένων πυρήνων σύμφωνα με τους Reiners et al. 2017.

Γενικά στους υποψήφιους κρυστάλλους ζirkονίων θα γίνουν αναλύσεις το περισσότερο σε 3 σημεία κατά μέσο όρο. Ένα σημείο στον κληρονομημένο πυρήνα εφόσον παρατηρηθεί, και δυο σημεία σε διαφορετικά ζεύγη συγκεντρικών ζωνών.

Με παρατήρηση των εικόνων καθοδοφωταύγειας ζirkονίων δημοσιευμένων εργασιών (και μη) της Εικ. 3.18 βλέπουμε παραδείγματα περιπτώσεων κρυστάλλων από τα οποία μπορούμε να βγάλουμε τα εξής συμπεράσματα όπως αναφέρουν οι Reiners et al. (2017):

Στη σειρά a) παρατηρούνται ζirkόνια με κληρονομημένο πυρήνα (κίτρινο χρώμα) και αυτό γιατί έχουν διαφορετική γεωμετρική ανάπτυξη από ότι η περιφέρεια του κρυστάλλου. Ο πυρήνας και η περιφέρεια μπορεί να είναι μεταμορφωσιγενούς ή πυριγενούς προέλευσης. Οι συγκεντρικές ζώνες είναι από την κανονική κρυστάλλωση του ζirkονίου (γαλάζιο χρώμα), ενώ τα δαντελωτά όρια φανερώνουν μεταμόρφωση και ανάπτυξη (ρόζ χρώμα).

Στη σειρά b) παρατηρούνται ζirkόνια με πιο πολύπλοκη δομή. Πυρήνες μεταμορφικοί και πυριγενείς που έχουν υποστεί ανάπτυξη. Παρατηρούμε μη ολοκληρωμένους πυρήνες λόγω νεώτερων μεταμορφικών και πυριγενών γεγονότων κρυστάλλωσης όπως και στις περιφέρειες τους.

Στη σειρά c) παρατηρούνται τυπικές συγκεντρικές ζώνες κατά έδρες σε μαγματικά ζirkόνια. Σε τέτοιους κρυστάλλους με ένα μόνο ζεύγος συγκεντρικών ζωνών μπορεί να επιλεγθεί και μόνο ένα σημείο ανάλυσης που θα εκφράζει την ηλικία κρυστάλλωσης.

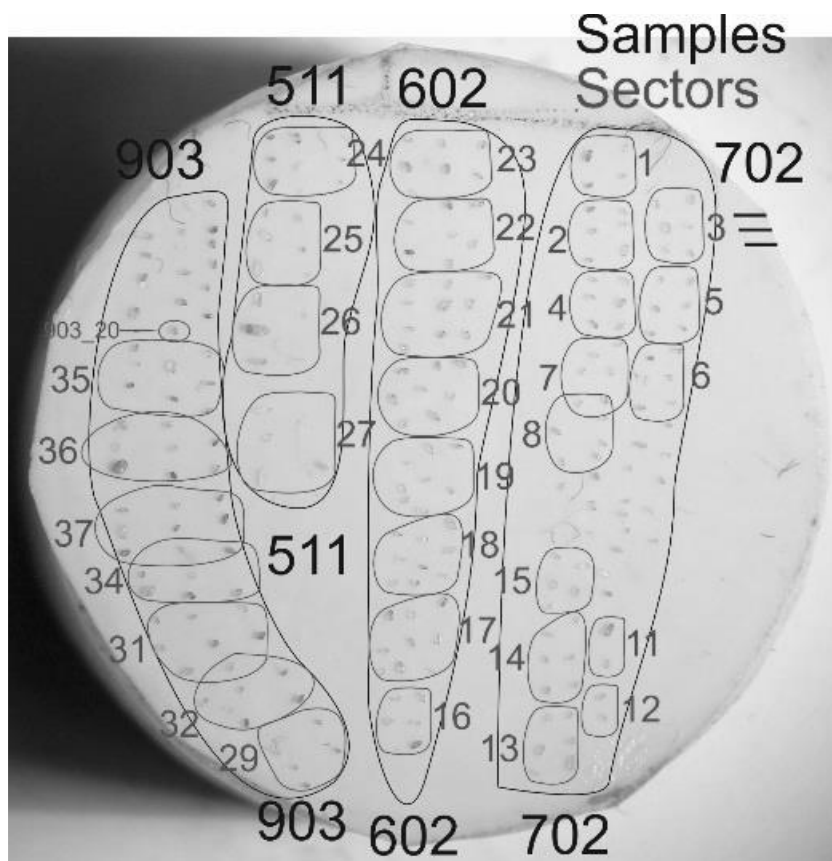
Στη σειρά d) και e) παρατηρούνται μαγματικά ζirkόνια πάλι, με τις πιο συνηθισμένες δομές ζώνωσης τους. Κάποια από αυτά μπορεί να έχουν κληρονομημένους πυρήνες στους οποίους θα πρέπει να επιλεγθεί σημείο για χρονολόγηση παλαιότερης ηλικίας.



Εικόνα 3.16. Εικόνες καθοδοφωταύγειας ζirkονίων. Οι μαύρες γραμμές κλίμακας αντιστοιχούν σε 100 μm . Οι κρύσταλλοι που δεν έχουν μαύρες γραμμές δίπλα τους έχουν διάμετρο 100-200 μm (κάποιοι κρύσταλλοι από Corfu et al. 2003 από Reiners et al. 2017).

3.3. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΚΑΤΑΛΛΗΛΟΙ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΙ

Συμπερασματικά κατάλληλοι κρύσταλλοι για την χρονολόγηση είναι οι ιδιόμορφοι, όσο το δυνατόν πιογωνιώδεις με ανάπτυξη πολλών συγκεντρικών ζωνών χωρίς εγκλείσματα ή σπασίματα ώστε να μη τίθεται θέμα απώλειας μολύβδου και γενικά μεταβολής σύστασης που να μην ευθύνεται στη ραδιενεργό διάσπαση. Καταλληλότεροι είναι οι μεγάλοι κρύσταλλοι ζirkονίου καθώς αυτοί έχουν μικρότερες απώλειες μολύβδου (Δρακούλης 2019). Είναι σημαντικό να σημειωθούν πάνω στην τομή-τεφλόν (Εικ. 3.19) ποιοι είναι οι κρύσταλλοι που τελικά θα χρονολογηθούν και τα συγκεκριμένα σημεία που επιλέχθηκαν μετά την παρατήρηση εικόνων καθοδοφωταύγειας για ανάλυση (spot analysis).



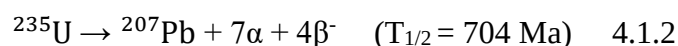
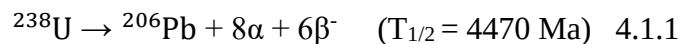
Εικόνα 3.17. Τεφλόν με ζirkόνια προς ανάλυση (Δρακούλης 2019).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΜΕΘΟΔΟΣ U-Pb

4.1. ΡΑΔΙΕΝΕΡΓΟΣ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΟΥΡΑΝΙΟΥ ΣΕ ΜΟΛΥΒΔΟ

Η μέθοδος U-Pb είναι μια μέθοδος χρονολόγησης ζirkονίου που επιτρέπει τον καθορισμό ηλικίας του με μέτρηση της ισοτοπικής αναλογίας U/Pb (Turpaud 2006). Το ουράνιο είναι ραδιενεργό (μητρικό), ασταθές και διασπάται προς ενδιάμεσα θυγατρικά νουκλίδια μέχρι να φτάσει σε σταθερό νουκλίδιο, τον μόλυβδο (θυγατρικό). Όπως αναφέρει ο Rollinson (1993), η διαδικασία αυτή αυξάνεται εκθετικά με το χρόνο και είναι ανεξάρτητη από χημικές και φυσικές συνθήκες.

Οι ραδιενεργές σειρές διάσπασης των ισοτόπων που μας ενδιαφέρουν είναι οι εξής:



Για Ma συμβολίζονται τα «εκατομμύρια χρόνια».

Οι διασπάσεις του ουρανίου 4.1.1-4.1.3 (Ireland et al. 2008) έχουν πολλά ενδιάμεσα νουκλίδια τα οποία έχουν μικρότερη ημιπερίοδο ζωής. Αυτό μπορεί να επιφέρει επιπλοκές στην χρονολόγηση σε περίπτωση ανάτηξης και αποδιοργάνωσης των στοιχείων κατά την κρυστάλλωση του ζirkονίου. Σύμφωνα με τους Reiners et al. (2017) επιτρέπει ωστόσο την χρονολόγηση γεγονότων μικρότερης διάρκειας με τη χρήση των αναλογιών αυτών των ενδιάμεσων ισοτόπων. Τα α και β είναι τα πυρηνικά σωματίδια που εκπέμπονται κατά τη διάσπαση των ασταθών πυρήνων ουρανίου.

Η βασική αρχή και πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι κάθε θυγατρικό ισότοπο μολύβδου προέρχεται μόνο από ένα ραδιενεργό ισότοπο ουρανίου και δεν έχουμε ποσότητες που προέρχονται από διάσπαση περισσοτέρων. Δηλαδή ^{206}Pb προέρχεται μόνο από διάσπαση του ^{238}U , ^{207}Pb από ^{235}U και ^{208}Pb από ^{232}Th . Σε περίπτωση που δεν ίσχυε αυτό θα υπήρχε πρόβλημα στον υπολογισμό των αναλογιών (Reiners et al. 2017). Ο μόλυβδος έχει τέσσερα σταθερά ισότοπα τα οποία εμφανίζονται φυσικά, τα τρία προηγούμενα είναι και ραδιογενή σε αντίθεση με τον ^{204}Pb . Σε κάθε περίπτωση

όμως ο φυσικός μόλυβδος, μη ραδιογενής βρίσκεται σε πολύ χαμηλή συγκέντρωση στο ζirkόνιο για το οποίο προβλέπεται διαδικασία που αναλύεται στη συνέχεια.

Για $T_{1/2}$ εννοείται η ημιπερίοδος ζωής του ισοτόπου που αντιστοιχεί στον χρόνο T που χρειάζεται για να διασπαστεί η μισή ποσότητα ισοτόπου. Έχει σημασία αυτός ο αριθμός γιατί ορίζει τον ρυθμό διάσπασης του ισοτόπου καθώς μας ενδιαφέρει το πόσο γρήγορα διασπάται το ουράνιο.

Οι ρυθμοί διάσπασης του ουρανίου είναι πολύ σταθεροί και ακριβείς (Reiners et al. 2017) και όπως αναφέρει ο Rollinson (1993), αυτοί χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της ηλικίας.

Οι ρυθμοί διάσπασης λ αποτελούν τη σταθερά διάσπασης που χαρακτηρίζει κάθε νουκλίδιο και αποτελεί την πιθανότητα διάσπασης/μονάδα χρόνου (Rollinson 1993) Για τα ισότοπα του ουρανίου είναι: (Steiger and Jäger, 1977 από Rollinson 1993)

λ_{238} για το ^{238}U : $1.55125 \cdot 10^{-10} \text{ /year} \pm 0.11\%$

λ_{235} για το ^{235}U : $9.8485 \cdot 10^{-10} \text{ /year} \pm 0.14\%$

Παρατηρούμε ότι βραδύτερο ρυθμό διάσπασης έχει το ^{238}U .

Γενικά όσο πιο πολύ μόλυβδος περιέχεται στο ζirkόνιο σημαίνει ότι τόσο πιο πολύ έχει διασπαστεί το ουράνιο και άρα έχει περάσει πιο πολύς χρόνος από το κλείσιμο του συστήματος του κρυστάλλου και συνεπώς είναι μεγαλύτερης ηλικίας.

4.2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΒΑΣΗ ΜΕΘΟΔΟΥ U-Pb -ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΙΣΟΧΡΟΝΗΣ

Οι δύο συχνές τεχνικές γεωχρονολόγησης είναι με διαγράμματα ισόχρονης και με υπολογισμό “model ages”. Για την χρονολόγηση ζirkονίου με U-Pb κατασκευάζονται διαγράμματα ισόχρονης (Rollinson 1993) με τα δύο πιο συχνά σε χρήση να είναι των Tera & Wasserburg (1972) και Wetherill (1956).

Το διάγραμμα ισόχρονης είναι η προβολή δύο μεταβλητών, των αναλογιών θυγατρικού/ραδιενεργού ισοτόπου για μία σειρά συμμαγματικών δειγμάτων. Η προβολή ενός λόγου ισοτόπων στο γράφημα συναρτήσει ενός δεύτερου για ένα σύνολο ζirkονίων εμφανίζεται ως γραμμική σειρά που ονομάζεται ισόχρονη. Η κλίση αυτής είναι ανάλογη της ηλικίας της σειράς δειγμάτων (Rollinson 1993). Περιγράφονται στη

συνέχεια τα διαγράμματα ισόχρονης και οι εξισώσεις που χρησιμοποιούνται σύμφωνα με τους White (2014) και Reiners et al. (2017).

Οι αναλογίες ισοτόπων που χρησιμοποιούνται για τον σχεδιασμό των διαγραμμάτων

ισόχρονης είναι οι εξής: $\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}\right)$, $\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}}\right)$, $\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)$.

- Wetherill (1956)

Το διάγραμμα αυτό έχει στον άξονα y'y το λόγο $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ και στον χ'χ τον λόγο $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$.

Για τον υπολογισμό της ηλικίας t και τη προβολή στο διάγραμμα με τις αναλογίες των ισοτόπων χρησιμοποιούνται οι εξής εξισώσεις:

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 + \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}\right) * (e^{\lambda_{238}t} - 1) \quad (4.2.1)$$

$$\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) = \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 + \left(\frac{^{235}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}\right) * (e^{\lambda_{235}t} - 1) \quad (4.2.2)$$

Το ζιρκόνιο κατά την κρυστάλλωση του περιέχει ελάχιστη ποσότητα μολύβδου. Η αρχική αυτή ποσότητα μολύβδου ονομάζεται αρχικός ή κοινός μολύβδος (common Pb). Καθώς χρειάζονται δύο τουλάχιστον ισότοπα για να υπολογισθεί η ποσότητα σε σχετική αναλογία στον ανιχνευτή ιόντων επιλέγεται να υπολογισθεί προς τον ^{204}Pb . Αυτό συμβαίνει επειδή συχνά ο κοινός μολύβδος ταυτίζεται με το ισότοπο ^{204}Pb ως το μόνο σταθερό μη ραδιογενές ισότοπο του μολύβδου.

Για t η ηλικία ζητούμενο που είναι ο χρόνος που πέρασε από όταν ψύχθηκε το ζιρκόνιο κάτω από τη θερμοκρασία κλεισίματος του. Είτε η ηλικία κρυστάλλωσης του είτε η ηλικία κάποιου θερμικού γεγονότος που άνοιξε το σύστημα. Ο ορισμός για το τι από τα δύο αντιπροσωπεύει αυτή η ηλικία είναι στα πλαίσια της γεωλογικής ερμηνείας έχοντας γίνει παρατήρηση της εσωτερικής δομής του κρυστάλλου όπως έχει αναφερθεί.

Για $\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)$, $\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)$, $\left(\frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}\right)$ και $\left(\frac{^{235}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}\right)$ οι σημερινές αναλογίες που μετρούμε στο ζιρκόνιο.

Για $\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0$ και $\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0$ οι αρχικές αναλογίες που είχε το ζιρκόνιο τη στιγμή που ξεκίνησε η κρυστάλλωση του.

Οι εξισώσεις αυτές απλοποιούνται όταν ο ^{204}Pb είναι αμελητέας ποσότητας ενώ οι αρχικές αναλογίες μπορούν και αυτές να μηδενιστούν καθώς οι αριθμητές είναι μηδέν τη στιγμή της κρυστάλλωσης επειδή δεν έχει διασπαστεί ακόμη το ουράνιο. Καταλήγουν λοιπόν οι εξής σχέσεις:

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}^*}{^{238}\text{U}}\right) = (e^{\lambda_{238}t} - 1) \quad (4.2.3)$$

$$\left(\frac{^{207}\text{Pb}^*}{^{235}\text{U}}\right) = (e^{\lambda_{235}t} - 1) \quad (4.2.4)$$

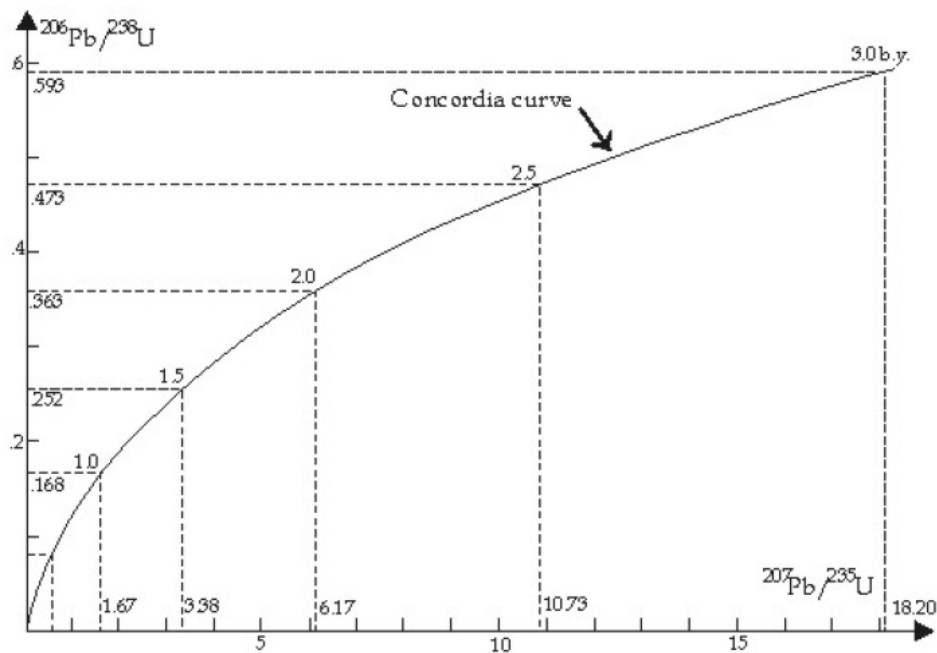
(* = ραδιογενής μόλυβδος, μόνο αυτός χρησιμοποιείται στην χρονολόγηση και γίνονται διαδικασίες διόρθωσης ώστε να ληφθεί μόνο αυτός υπόψη χωρίς τον κοινό).

Οι λόγοι των ισοτόπων, σχέσεις (4.2.3) και (4.2.4) που δίνουν την ίδια ηλικία t είναι διαφορετικοί. Αυτό συμβαίνει λόγω της διαφορετικής τους ημιπεριόδου ζωής. Στον Πιν. 4.1 φαίνονται τα δεδομένα αναλογιών ισοτόπων που δίνουν την ίδια ηλικία όπως αναφέρει ο Rollinson (1993). Οι ηλικίες αυτές ονομάζονται σύμφωνες concordant.

Πίνακας 4.1. Δεδομένα αναλογιών ισοτόπων για την κατασκευή καμπύλης συμφωνίας-concordia (Rollinson 1993).

Age (Ga)	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}}$
0	0	0
0.4	0.06402	0.48281
1	0.1678	1.67741
1.4	0.24256	2.97009
1.8	0.3221	4.8869
2.2	0.40674	7.72917
2.6	0.49679	11.94371
3	0.59261	18.19308
3.4	0.69456	27.45973
3.6	0.74796	33.65562
3.8	0.80304	41.20041
4	0.85986	50.38776
4.2	0.91846	61.57526
4.4	0.97892	75.19836
4.6	1.04128	91.78732

Με την προβολή των δεδομένων του Πίν. 4.1 στο διάγραμμα της ισόχρονης (Διάγ. 4.1) προβάλλεται μία καμπύλη η οποία ονομάζεται καμπύλη συμφωνίας-concordia και δείχνει ουσιαστικά τις αναλογίες ισοτόπων που εκφράζουν την ίδια ηλικία. Η εξέλιξη της αναλογίας ισοτόπων θυγατρικό/μητρικό που εξετάζεται ξεκινάει από μηδέν. Την στιγμή που αρχίζει να κλείνει το σύστημα και να πέφτει η θερμοκρασία ο ραδιογενής μόλυβδος είναι μηδέν. Όπως αναφέρει ο White (2014) με την πάροδο του χρόνου το διάγραμμα εξελίσσεται προς τα αριστερά με κλίση προς τα κάτω η οποία ευθύνεται στην μικρότερη ημιπερίοδο ζωής του ^{235}U .



Διάγραμμα 4.1. Διάγραμμα ισόχρονης-καμπύλη συμφωνίας (concordia curve) σύμφωνα με του Wetherill 1956 (Rainaud 2005).

- Tera-Wasserburg (1972)

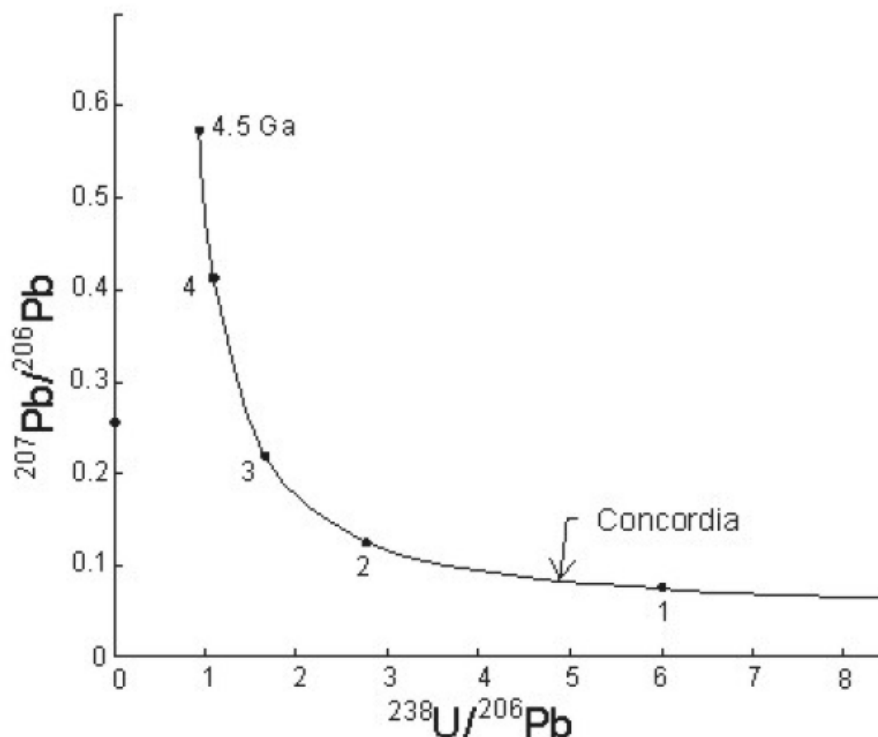
Το Διάγραμμα αυτό έχει στον άξονα y'γ τον λόγο $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ και στον χ'χ τον λόγο $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$. Σε αυτή τη περίπτωση οι εξισώσεις διαμορφώνονται ως εξής:

$$\frac{\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) = \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0}{\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0} = \frac{^{235}\text{U} e^{\lambda_{235}t} - 1}{^{238}\text{U} e^{\lambda_{238}t} - 1} = \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)^* \quad (4.2.5)$$

*=ραδιογενής μόλυβδος

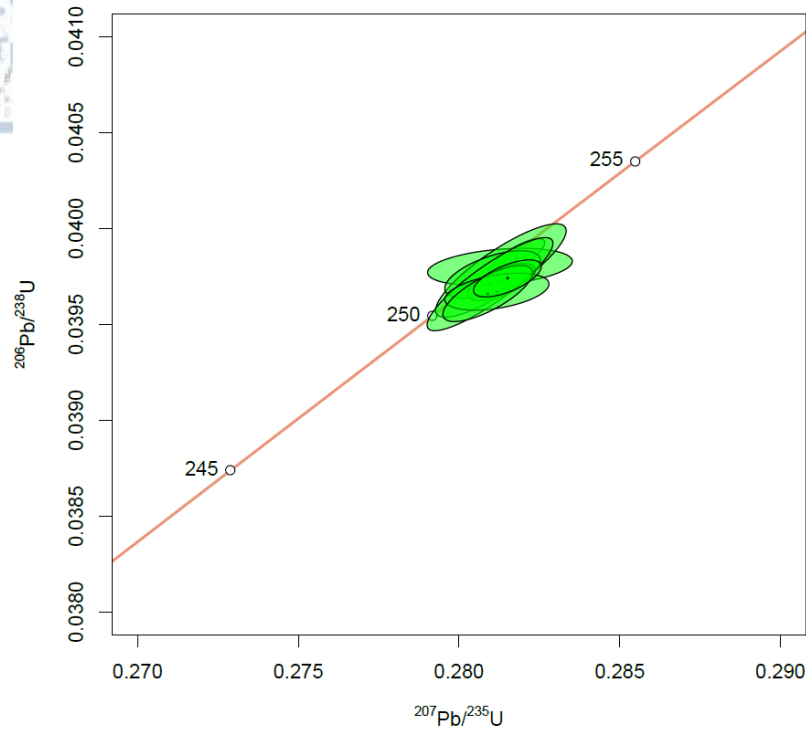
Ο λόγος $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ θεωρείται σταθερός και ίσος με 137.818 ± 0.022 (Hiess et al. 2012 από Reiners et al. 2017) και δεν χρειάζεται λοιπόν ο υπολογισμός του ουρανίου για τον υπολογισμό της αναλογίας $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$.

Όπως και στο διάγραμμα Wetherill, κατασκευάζεται καμπύλη συμφωνίας η οποία αποτελεί σημεία με σύμφωνες ηλικίες μεταξύ των ισοτοπικών αναλογιών.

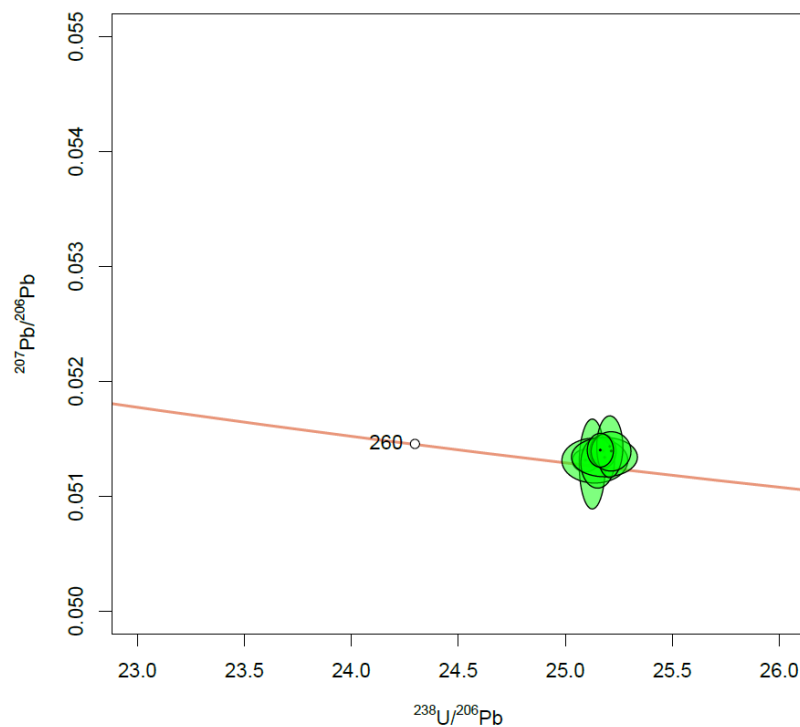


Διάγραμμα 4.2. Διάγραμμα ισόχρονης-καμπύλη συμφωνίας (concordia) σύμφωνα με των Tera-Wasserburg 1972 (Rainaud 2005).

Οι Reiners et al. (2017) αναφέρουν πως το χαρακτηριστικό γνώρισμα όλων των διαγραμμάτων συμφωνίας που χρησιμοποιούμε είναι ότι σε ένα κλειστό σύστημα το οποίο εφόσον έχει διορθωθεί για αρχικό-κοινό μόλυβδο και τα δείγματα δεν έχουν χάσει ή πάρει Pb ή U πέρα από τις ποσότητες κατά την ραδιενεργό διάσπαση πρέπει να προβάλλονται πάνω στη καμπύλη συμφωνίας-concordia αντικατοπτρίζοντας μοναδική/μία ηλικία. Η πιο απλή περίπτωση χρονολόγησης για την ίδια σειρά συμμαγματικών ζirkονίων φαίνεται στα παρακάτω διαγράμματα συμφωνίας Εικ. 4.1 και 4.2. Αποτελούν προβολή κλειστού συστήματος με τα ζirkόνια να έχουν την ίδια ηλικία (της κρυστάλλωσης). Οι αναλύσεις απεικονίζονται ως ελλείψεις ώστε να αντιπροσωπεύσουν τα αναλυτικά σφάλματα που προβλέπονται. Ιδιαίτερα ο υπολογισμός των αναλογιών ισοτόπων Pb/U σχετίζεται σημαντικά με τα αναλυτικά σφάλματα που προκύπτουν σύμφωνα με τις μεθόδους που θα αναλυθούν στη συνέχεια εξ ου και το ελλειπτικό σχήμα (White 2014).



Εικόνα 4.118. Διάγραμμα Wetherill σειρά ζirkονίων ηλικίας 251Ma. IsoplotR.



Εικόνα 19.2. Διάγραμμα Tera-Wasserburg σειρά ζirkονίων ηλικίας 251Ma. IsoplotR.

Στη περίπτωση που ηλικίες των εξισώσεων (4.2.3) και (4.2.4) δεν είναι ίδιες ονομάζονται ασύμφωνες-discordant και δεν θα προβάλλονται πάνω στην καμπύλη συμφωνίας-concordia καθώς θα εκφράζουν άνοιγμα του συστήματος.

Μετά την περιγραφή των δύο διαγραμμάτων ισόχρονης γεννάται το ερώτημα, πότε χρησιμοποιείται το καθένα. Κάθε διάγραμμα εμφανίζει πλεονεκτήματα, ανάλογα το είδος της έρευνας, κάποια από αυτά περιγράφονται στη συνέχεια όπως αναφέρουν οι Reiners et al. (2017).

Για το διάγραμμα Wetherill (1956)

- ❖ Δεν υπάρχει κοινό ισότοπο στους δύο άξονες επιτρέποντας την ανεξαρτησία των σφαλμάτων στα μοτίβα διάσπασης.
- ❖ Οπτικά προβάλλει μεγαλύτερη διασπορά μεταξύ των σημείων ανάλυσης διαφορετικής ηλικίας με την ηλικία να κλιμακώνεται πιο προβλέψιμα.

Για το διάγραμμα Tera-Wasserburg (1972)

- ❖ Σε περίπτωση υψηλής ποσότητας αρχικού μολύβδου, αυτή εκφράζεται από το σημείο τομής της ισόχρονης με τον άξονα $y'y$.
- ❖ Οι πηγές αβεβαιότητας χωρίζονται σε δυο άξονες.

Η παρουσία κοινού μολύβδου απασχολεί την έρευνα της γεωχρονολόγησης καθώς αν και υπάρχει σε μικρή ποσότητα μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στην απόλυτη γεωχρονολόγηση. Σε περιπτώσεις ζirkονίων που είναι φτωχά σε ραδιογενές μόλυβδο, όπως είναι αυτά που είναι φτωχά σε ουράνιο ή τα νέα ζirkόνια που δεν έχει διασπαστεί ακόμη αρκετό ουράνιο προς μόλυβδο, αυξάνεται η ανάγκη υπολογισμού του κοινού μολύβδου. Ο κοινός μόλυβδος μπορεί να προέρχεται από διάφορες πηγές, σε μικρό εγκλείσματα στον κρύσταλλο, πρόσθετος μόλυβδος από κάποια αλλοίωση, μηχανικώς εγκλωβισμένος μόλυβδος σε μικροσχισμές ή και κατά την προετοιμασία του δείγματος από τις τεχνικές λείανσης και επικάλυψης. Σε κάθε περίπτωση αν ο μόλυβδος προέρχεται από εργαστηριακή διαδικασία είτε από γεωλογικό γεγονός θα πρέπει να διορθωθεί (Ireland & Williams 2003) πριν τοποθετηθούν οι τιμές στο διάγραμμα Wetherill. Αντίθετα για το διάγραμμα Tera-Wasserburg διορθώσεις αρχικού μολύβδου γίνονται μόνο για αυτόν που προσθέτουν τα αναλυτικά σφάλματα (White 2014).

Η ηλικία που δίνει το διάγραμμα Wetherill χαρακτηρίζεται εν συντομία ως ηλικία $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ και του διαγράμματος Tera-Wasserburg ως ηλικία $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. Το ^{235}U , που διασπάται στο ^{207}Pb , υπάρχει σε ποσοστό μεταξύ των υπόλοιπων ισοτόπων του ουρανίου μικρότερο του 1%. Αυτό σε συνδυασμό με την σχετικά μεγάλη ημιπερίοδο ζωής του ($T_{1/2}=704 \text{ Ma}$) φανερώνει ότι μέσα στο Φανεροζωικό θα έχει σχηματιστεί σχετικά λίγη ποσότητα ραδιογενούς ^{207}Pb που θα είναι δύσκολο να μετρηθεί με ακρίβεια. Για αυτό το λόγο προτιμάται η ηλικία $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ για Προκάμβρια ζιρκόνια (Ireland & Williams 2003). Αυτή η ηλικία θεωρείται επίσης πιο αξιόπιστη από την $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ για χρονολόγηση πολύ πρόσφατου γεγονότος (0 Ma) ανοίγματος συστήματος με απώλεια μολύβδου. Αυτό αφορά την περίπτωση που η διαδικασία αυτή δεν συνεπάγεται διαχωρισμό των ισοτόπων με βάση το βάρος τους (Reiners et al 2017). Για ζιρκόνια ηλικίας μικρότερης του 1 Ga λοιπόν προτιμάται η ηλικία $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ (Griffin et al. 2004 από Resende et al. 2019)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

Όπως έχει αναφερθεί για την γεωχρονολόγηση χρησιμοποιούνται οι ισοτοπικές αναλογίες θυγατρικού/μητρικού ισοτόπου. Σε αυτό το κεφάλαιο θα αναλυθούν οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό αυτών των ποσοτήτων.

5.1. ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΑΣ

Όλες οι αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των ισοτοπικών αναλογιών έχουν ως βάση τις τεχνικές φασματομετρίας μάζας καθώς είναι οι πιο αποτελεσματικές (Rollinson 1993). Ένα πρόβλημα το οποίο αντιμετωπίζουν όμως είναι η σύγχυση μορίων και ατόμων με την ίδια μάζα, πχ ^{204}Pb και $^{138}\text{Ba}^{31}\text{P}^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ το οποίο κάθε μέθοδος προσπαθεί να επιλύσει.

Οι μέθοδοι της φασματομετρίας μάζας δρουν με ιοντισμό μορίων και ατόμων που προκαλούν χημικό διαχωρισμό του δείγματος μελέτης. Ο τρόπος με τον οποίο γίνεται ο ιοντισμός χαρακτηρίζει τη κάθε μέθοδο. Τα ιόντα που παράγονται, διασπείρονται από το σημείο-στόχο και διαμορφώνουν μια δέσμη ιόντων. Αυτή προσανατολίζεται να ακολουθήσει πορεία μέσω ενός κεκλιμένου σωλήνα σε περιβάλλον υψηλού ηλεκτρομαγνητικού πεδίου. Τα ιόντα στη συνέχεια διαχωρίζονται και επανεστιάζονται σε γωνιακή τροχιά (Stanford 2019) στον αναλυτή μάζας (mass analyzer) από τη δέσμη με βάση τη μάζα/φορτίο (mass number /charge number m/z). Σύμφωνα με τον οργανισμό IUPAC (1991) ως μάζα εννοείται ο μαζικός αριθμός του ισοτόπου και ως φορτίο των αριθμός των ηλεκτρονίων με τα οποία είναι φορτισμένο. Έτσι δημιουργείται ένα φάσμα μαζών με τα ελαφρύτερα άτομα να διαγράφουν μικρή γωνία και τα βαρύτερα μεγαλύτερη μέσα στον σωλήνα. Ο υπολογισμός της ισοτοπικής αναλογίας γίνεται σε ανιχνευτή ιόντων (ion detector) με την σχετική ποσοτική ανίχνευση της έντασης του ιοντικού ρεύματος (counts/sec) δύο ή περισσότερων μαζικών αριθμών (Rollinson 1993). Αυτό σημαίνει ότι ο ανιχνευτής ιόντων είναι ικανός να δώσει την συγκέντρωση των ισοτόπων σε αναλογίες και όχι την απόλυτη ποσότητα κάθε ισοτόπου.

Μια από τις αναλυτικές μεθόδους φασματομετρίας μάζας που χρησιμοποιούνται είναι η φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry), ενώ παλαιότερα χρησιμοποιούνταν

και η φασματομετρία μάζας με διάλυμα ισοτόπων ID-MS (Isotope Dilution Mass Spectrometry) και οι δυο ωστόσο έχουν εξελιχθεί και θα περιγράψουν στη συνέχεια.

Σε αυτό το σημείο κρίνεται απαραίτητο να ερμηνευθούν κάποιοι όροι που θα χρησιμοποιηθούν στη συνέχεια στην περιγραφή των χαρακτηριστικών των διάφορων μεθόδων. Ο αγγλικός όρος “precision” μεταφράζεται στην ελληνική βιβλιογραφία με τον όρο πιστότητα (ή και αξιοπιστία) και αφορά την εσωτερική ακρίβεια του οργάνου ή μεθόδου μέτρησης. Σε επανάληψη μετρήσεων του ίδιου δείγματος, η μεγάλη πιστότητα εκφράζεται με το πόσο κοντά είναι τα αποτελέσματα αυτών των μετρήσεων μεταξύ τους, με τον προσδιορισμό της τιμής απόκλισης τους, δηλαδή η επαναληψιμότητα-αναπαραγωγιμότητα τους. Ο αγγλικός όρος “accuracy” μεταφράζεται στην ελληνική βιβλιογραφία με τον όρο ακρίβεια και αφορά την εξωτερική ακρίβεια. Αυτό σημαίνει ότι εκφράζει κατά πόσο τα αποτελέσματα της μεθόδου είναι κοντά στην πραγματική τιμή (Θεοδωρίδης et al. 2015). Η ευαισθησία (sensitivity) των οργάνων αφορά την ικανότητα διάκρισης μικρών διαφορών συγκέντρωσης. Η διαχωριστική ικανότητα (resolution) αφορά την ικανότητα του αναλυτή μάζας να διαχωρίζει ιόντα που εμφανίζουν όσο το δυνατόν μικρότερες διαφορές m/z . Με την κατάλληλη επιλογή αναλυτή μάζας και διαχωριστικής ικανότητας κάθε μέθοδος προσεγγίζει την λύση του προβλήματος των ισοβαρών αλληλοεπικαλύψεων.

5.1.1. ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΑΣ ΕΠΑΓΩΓΙΚΑ ΣΥΖΕΥΓΜΕΝΟΥ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ ICP-MS

Στη μέθοδο αυτή η ανάμιξη πλάσμα (ενέργεια που εκφράζεται με ηλεκτρικά κύματα) και He ή Ar προκαλεί τον αποχωρισμό θετικών ιόντων και ουδέτερων ατόμων. Τα θετικά ιόντα προσανατολίζονται στο θάλαμο υπό κενό και επικεντρώνονται με έναν ιονικό φακό σε φασματόμετρο μάζας (Rollinson 1993). Για την γεωχρονολόγηση U-Pb ζιρκονίου χρησιμοποιείται ευρέως η LA-ICP-MS (laser ablation) με την οποία μια ακτίνα λέιζερ προκαλεί τη διασπορά.

Η φασματομετρία μάζας με λέιζερ είναι νεότερη, με καλή πιστότητα και μεγάλη ακρίβεια, ικανή να διαχειριστεί μεγάλο όγκο δειγμάτων. Έχει αρκετά καλή χωρική ανάλυση στα 25-30 μm ακτίνα ανάλυσης (spot area) και βαθιά ανάλυση προφίλ καθώς η ακτίνα λέιζερ διαβρώνει σε βάθος το σημείο μελέτης. Ο διαχωρισμός των ιόντων

γίνεται σε μικρότερο θάλαμο από τον θάλαμο αποχωρισμού από το δείγμα, γεγονός που επιτρέπει τον καλύτερο έλεγχο των αερίων που δημιουργούνται. Για την τελική χρονολόγηση απαιτείται η σύγκριση με πρότυπα ζιρκόνια τα οποία μπορούν σε αυτή τη μέθοδο να μην είναι στο ίδιο τεφλόν. Ο χρόνος ανάλυσης επίσης είναι πολύ μικρός. Ωστόσο μια μεγάλη αδυναμία της μεθόδου είναι η μέτρηση του ^{204}Pb και άρα διόρθωση κοινού μολύβδου (Schaltegger et al. 2015).

5.1.2. ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΑΣ ΜΕ ΔΙΑΛΥΜΑ ΙΣΟΤΟΠΩΝ ID-MS

Η μέθοδος αυτή είναι η πιο ακριβής και η οποία χρησιμοποιείται για μικρό σύνολο ζιρκονίων. Στηρίζεται στην προσθήκη ισοτοπικά γνωστού διαλύματος στο άγνωστο δείγμα προς μελέτη. Γνωρίζοντας την ποσότητα και την ισοτοπική αναλογία του γνωστού δείγματος που προσθέτουμε και ξέρουμε και την ποσότητα του άγνωστου δείγματος προς ανάλυση τότε μπορούμε να βρούμε την ισοτοπική αναλογία του αγνώστου (Rollinson 1993). Η μέθοδος αυτή είναι πολύ χρονοβόρα και δαπανηρή για αυτό χρησιμοποιείται για την βαθμονόμηση των άλλων μεθόδων. Αυτό σημαίνει πως με τη μέθοδο αυτή χρονολογούνται τα ζιρκόνια που χρησιμοποιούνται έπειτα ως πρότυπα στις άλλες μεθόδους

Η μέθοδος αυτή έχει εξελιχθεί πλέον σε CA-ID-TIMS (Chemical abrasion Isotope dissolution thermal ion mass spectrometry). Το ζιρκόνιο προετοιμάζεται αρχικά με χημική απόξεση (chemical abrasion) η οποία περιλαμβάνει ανόπτηση στους 800-900 °C, στην οποία θερμοκρασία η διάχυση μολύβδου σε μη μεταμικτικούς κρυστάλλους ζιρκονίου είναι αμελητέα οπότε δεν μας επηρεάζει αρνητικά (Reiners et al. 2017). Ακολουθεί μερική διάλυση του κρυστάλλου σε HF ή μείγμα HF με NO_3 . Με αυτή τη διαδικασία απομακρύνονται οι περιοχές του κρυστάλλου που έχουν υποστεί φθορά λόγω της ραδιενεργής διάσπασης η οποία μπορεί να συνιστά στην απώλεια μολύβδου. Στη συνέχεια ο αποχωρισμός των στοιχείων του U και Pb γίνεται με τεχνικές χρωματογραφικού διαχωρισμού σε πολύ καθαρό περιβάλλον. Οι ισοτοπικές αναλογίες αναλύονται σε φασματομέτρο μάζας θερμικού ιονισμού με την καλύτερη διακριτική ικανότητα λύνοντας το γνωστό πρόβλημα των μεθόδων φασματομετρίας της αλληλοεπικάλυψης ατόμων/μορίων με την ίδια μάζα (Schaltegger et al. 2015).

Η αξιοπιστία της μεθόδου κρίνεται από την αξιοπιστία του γνωστού ισοτοπικού διαλύματος που προσθέτουμε και την αβεβαιότητα που ενέχει ο ρυθμός διάσπασης του ουρανίου. Κλειδί στην σημασία των αποτελεσμάτων της μεθόδου είναι η

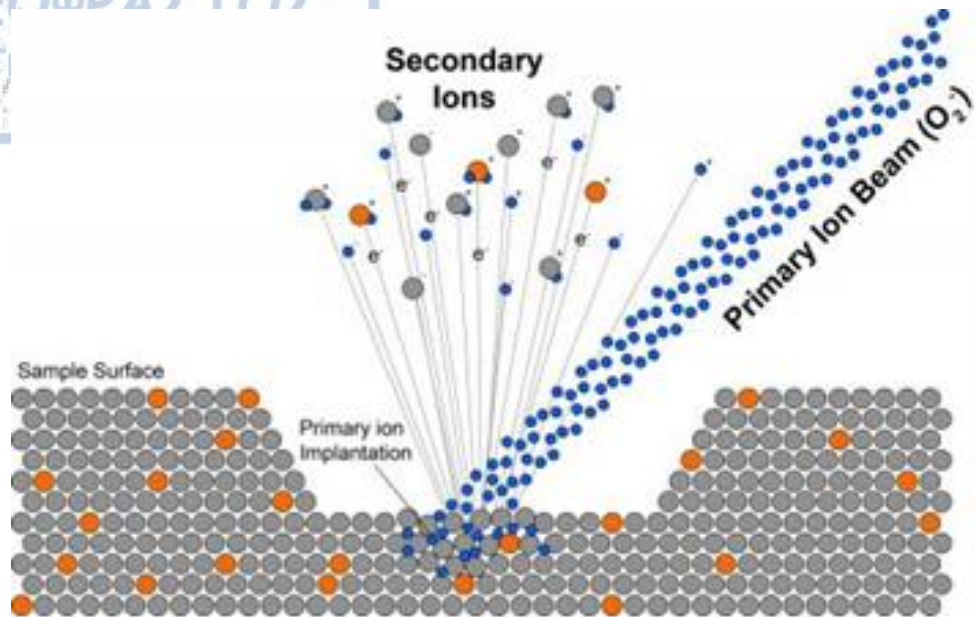
επαναληψιμότητα των μετρήσεων που θεωρεί την αξιόπιστη-ορθή χρονολόγηση των ζirkονίων ώστε να χρησιμοποιούνται ως πρότυπα. Ενδεικτικά κάποια γνωστά σε χρήση στη βιβλιογραφία να είναι τα TEMORA 1 ~416,8 Ma (Black et al. 2003 από Schaltegger et al. 2015), GJ-1~608,6 Ma (Jackson et al. 2004 από Schaltegger et al. 2015) και Harvard 91500 ~1065,4 Ma (Wiedenbeck et al. 1995 από Schaltegger et al. 2015)

5.1.3. ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΑΣ ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΩΝ ΙΟΝΤΩΝ SIMS

Η φασματομετρία μάζας δευτερογενών ιόντων (Secondary Ion Mass Spectrometry) συνδυάζει τις τυπικές τεχνικές φασματομετρίας μάζας με την μικροανάλυση ηλεκτρονίων (Rollinson 1993). Για αυτό ως μέθοδος έχει μεγάλη ακρίβεια και πιστότητα καθώς και καλή χωρική ανάλυση (spatial resolution) αντίστοιχα.

Υπάρχουν διάφορα όργανα και διαμορφώσεις αυτών που εξυπηρετούν διαφορετικές εφαρμογές της SIMS. Για την ραδιοχρονολόγηση ζirkονίων με U-Pb χρησιμοποιούνται όργανα ισοτοπικής μέτρησης προωθητικής (forward geometry) και αντίστροφης γεωμετρίας (reverse geometry) (MNF 2020). Τέτοιο όργανο και πιο ευρέως σε χρήση για επι τόπου ανάλυση (in situ analysis) σε στερεά δείγματα (CIR 2020) είναι η διάταξη SHRIMP, μικροαναλυτής ιόντων υψηλής ευαισθησίας και διαχωριστικής ικανότητας (sensitive high resolution ion micro probe).

Τα όργανα της μεθόδου τα οποία χαρακτηρίζονται αλλιώς ως μικροαναλυτές ιόντων χρησιμοποιούν μία εσωτερικά παραγόμενη κύρια δέσμη διαμέτρου 10-30μm (primary ion beam) πρωτευόντων ιόντων, υψηλής ενέργειας 10 kV (CIR 2020). Αυτή μπορεί να αποτελείται από θετικά (Cs^+) ή αρνητικά (O^-) φορτισμένα ιόντα. Με την διαδικασία ιονισμού, γνωστή ως διασπορά (sputtering), η ακτίνα επικεντρώνεται σε επιφάνεια στερεού δείγματος δημιουργεί μια μικρή οπή (Rollinson 1993) στο σημείο πρόσκρουσης και προκαλεί την εκπομπή δευτερογενών ιόντων (secondary ions) (MNF 2020). Αυτή η διαδικασία προβάλλεται στην Εικ 5.1.



Εικόνα 5.1. Αναπαράσταση παραγωγής δευτερογενών ιόντων από επιφάνεια δείγματος (sample surface) (Stanford 2019).

Αυτά επιταχύνονται και μεταφέρονται περνώντας από τομείς του οργάνου. Όταν πρόκειται για προωθητική γεωμετρία (forward geometry) περνούν πρώτα από τομέα ηλεκτροστατικού αναλυτή και έπειτα από μαγνητικό πεδίο. Το αντίστροφο συμβαίνει στο όργανο αντίστροφης γεωμετρίας (reverse geometry). Ο τομέας του μαγνητικού πεδίου προκαλεί διασπορά ορμής, δηλαδή διασκορπίζει τα ιόντα σύμφωνα με τη ταχύτητα, το φορτίο τους και το μαγνητικό πεδίο στο οποίο κινούνται (ANU 2017) ενώ το ηλεκτροστατικό φίλτρο προκαλεί διασπορά με βάση τη μάζα (Stanford 2019).

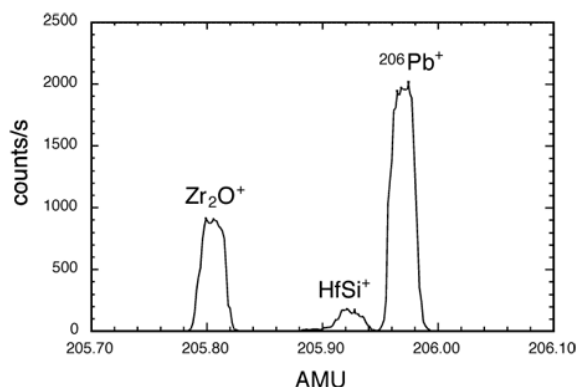
- Στην περίπτωση της προωθητικής γεωμετρίας οργάνου το ηλεκτροστατικό φίλτρο μειώνει το ενεργειακό εύρος των δευτερογενών ιόντων ώστε στη συνέχεια να διαχωρίζονται σε ανεξάρτητες ιοντικές ακτίνες (ανάλογα με την m/z) περνώντας από τον τομέα του μαγνητικού πεδίου. Με αυτό το τρόπο μπορούν ταυτόχρονα να μετρηθούν πολλαπλές ιοντικές δέσμες (και άρα διαφορετικά ισότοπα) (MNF 2020).
- Στη περίπτωση της αντίστροφης γεωμετρίας οργάνου αυξάνεται η διαχωριστική ικανότητα της μάζας δεν δύναται όμως να γίνουν πολλαπλές μετρήσεις ιοντικών ακτινών ταυτόχρονα.

Στην χρονολόγηση με SIMS αλλά και ICP-MS η εύρεση της ηλικίας γίνεται σε σύγκριση με γνωστά πρότυπα ζιρκόνια των οποίων η ηλικία έχει προσδιοριστεί με ID-TIMS. Οι ισοτοπικές αναλογίες που χρειάζονται για την χρονολόγηση αγνώστου ζιρκονίου εκτιμώνται σε σύγκριση με τα πρότυπα κατά την ίδια αναλυτική διαδικασία

με εναλλάξ μετρήσεις μεταξύ αυτών. Το πρότυπο με το άγνωστο ζirkόνιο πρέπει να είναι σχετικά ως προς την χημεία και ορυκτολογία τους, όπως αναφέρουν οι Reiners et al. (2017) “matrix matching”.

Επίσης και στις δύο μεθόδους SIMS και ICP-MS χρησιμοποιείται ευρέως ως αναλυτής μάζας τετραπολικός φακός (quadrupole mass analyzer) και τροποποιημένες διατάξεις αυτού. Μας δίνεται η δυνατότητα να επιλέξουμε την επιθυμητή αναλογία m/z οπότε και τα συγκεκριμένα ισότοπα που θέλουμε να μετρήσουμε κατευθύνονται σε σταθερή πορεία (stable path) υπό τη δράση ηλεκτροστατικού τετραπολικού πεδίου υψηλής συχνότητας. Τα ιόντα με διαφορετικό m/z απομακρύνονται χωρίς να επανεστιάζονται στην γωνιακή τροχιά των υπολοίπων (IUPAC 1991) Με αυτό τον τρόπο αυξάνεται η ευαισθησία των οργάνων με τη δυνατότητα να διακρίνει συγκεντρώσεις ακόμη και σε μεγέθη ppb (MNF 2020).

Στην Εικ. 5.2 φαίνεται η κατανομή των ισοτόπων στο φάσμα μαζών με κορυφές-peaks της έντασης (counts/sec).

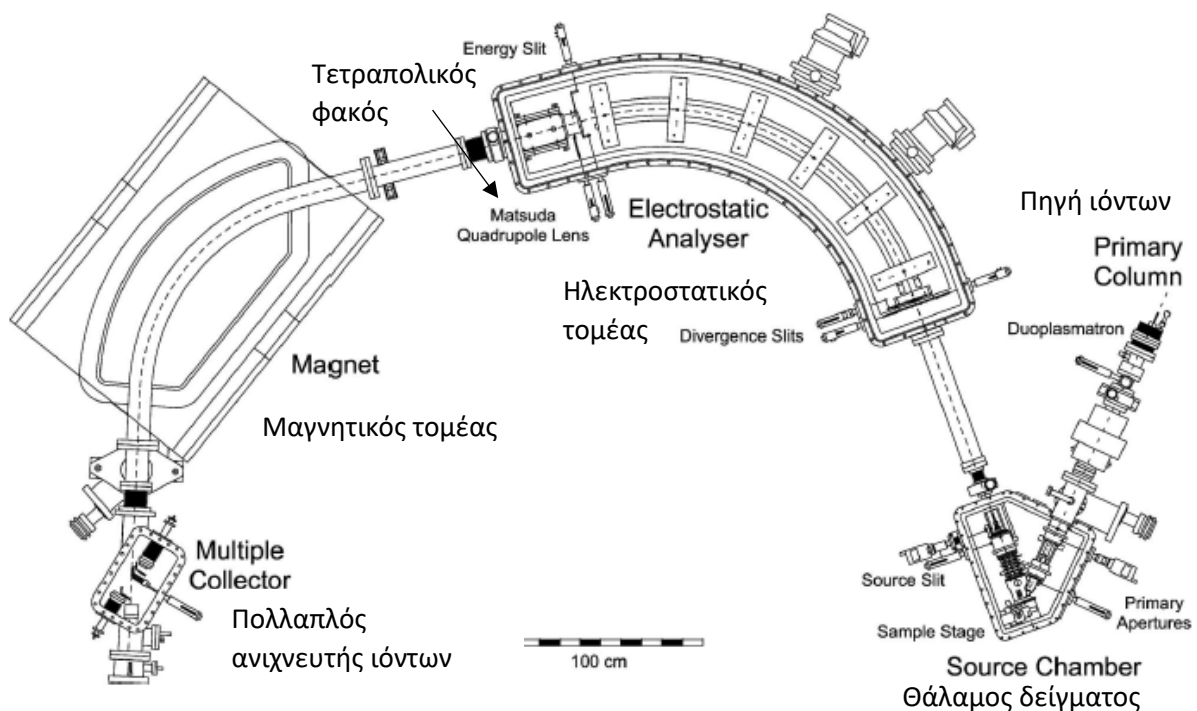


Εικόνα 5.2. Φάσμα μάζας του οργάνου SHRIMP (Ireland & Williams 2003)

Με τη μέθοδο SIMS επιτυγχάνεται ακριβής χρονολόγηση ζirkονίων και επιμέρους περιοχών μέσα στον ίδιο κρύσταλλο. Η πρωτογενής ακτίνα ιόντων έχει τη μικρότερη διάμετρο μεταξύ των υπόλοιπων μεθόδων ώστε να μπορέσει να περιοριστεί η μελέτη σε ορισμένα σημεία μικρής διαμέτρου στο κρύσταλλο. Η κύρια δέσμη είναι αρνητικών ιόντων (οξυγόνου). Τα δευτερογενή θετικά ιόντα που αναλύονται είναι τα εξής (αλλά και ουδέτερα άτομα) $^{30}\text{Zr}_2$, $^{16}\text{O}^+$, $^{204}\text{Pb}^+$, “κενό”, $^{206}\text{Pb}^+$, $^{207}\text{Pb}^+$, $^{238}\text{U}^+$, ^{232}Th , $^{232}\text{Th}^{16}\text{O}^+$ και $^{238}\text{U}^{16}\text{O}^+$ (Tupaud 2006). Το “κενό” σύμφωνα με τις συστάσεις της ένωσης IUPAC (1991) αφορά το κενό φάσμα μάζας (background mass spectrum) το οποίο αντιστοιχεί σε αυτό που δίνει το όργανο όταν κανένα δείγμα δεν αναλύεται στο φασματόμετρο.

Σχηματίζονται και διάφορα άλλα υβρίδια στοιχείων τα οποία ποικίλλουν ανάλογα το όργανο SHRIMP που χρησιμοποιείται.

Τρία είναι τα πιο εξειδικευμένα όργανα SHRIMP. Αυτά είναι τα SHRIMP I-II, SHRIMP RG και SHRIMP SI. Κάθε όργανο εξυπηρετεί διαφορετικούς σκοπούς που δεν θα αναλυθούν στην παρούσα εργασία. Συνοπτικά το SHRIMP RG είναι αντίστροφης γεωμετρίας, το SHRIMP SI χρησιμοποιείται για ελαφριά σταθερά ισότοπα ενώ από ότι δείχνει η βιβλιογραφία το SHRIMP II (Εικ. 5.3) με προωθητική γεωμετρία χρησιμοποιείται περισσότερο για την χρονολόγηση U-Pb σε ζirkόνια (ANU 2017).



Εικόνα 5.3. Όργανο SHRIMP II (Ireland et al. 2008)

Μετά την παρατήρηση του τεφλόν με εικόνες καθοδοφωταύγειας και πρίν την εισαγωγή στο όργανο SHRIMP, είναι απαραίτητος ο καθαρισμός της επικάλυψης άνθρακα, μία τέτοια διαδικασία είναι αυτή που πραγματοποιεί το εργαστήριο SHRIMP-RG του Stanford (2019). Η προετοιμασία αυτή περιλαμβάνει καθαρισμό με σαπούνη, υδροχλώριο συγκέντρωσης 1M ή/και διάλυμα EDTA. Έπειτα πλένεται καλά με απιονισμένο νερό και μπαίνει σε φούρνο αποξήρανσης υπό κενό για μία ώρα. Τέλος επικαλύπτεται με 10 nm χρυσό ή άνθρακα για να καταστεί αγωγίμο.

Κατά τη διαδικασία όμως της ανάλυσης το δείγμα διαβρώνεται μερικώς και χάνεται η επικάλυψη με αποτέλεσμα να είναι περιορισμένος ο αριθμός αναλύσεων που μπορούν να γίνουν ανά τεφλόν (ανάγκη λείας επιφάνειας για διασπορά ιόντων). Για την χρονολόγηση U-Pb υπολογίζονται το μέγιστο 100 αναλύσεις (για άγνωστα και πρότυπα ζirkόνια μαζί) για αυτό και πρέπει να έχει ληφθεί υπόψη στην κατασκευή της τομής, ο αριθμός των ζirkονίων και των σημείων (spots) που θα αναλυθούν (Stanford 2019).

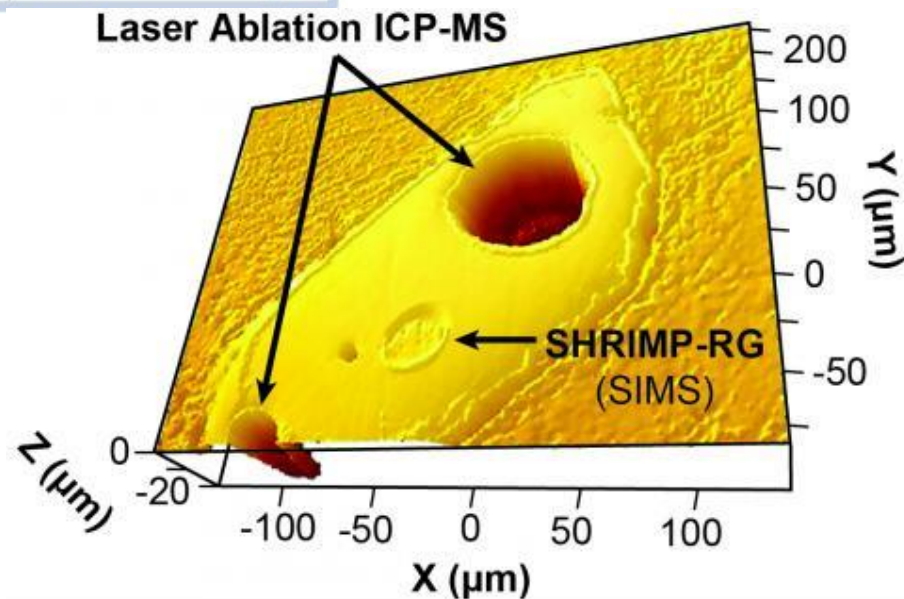
Ανάλογα το όργανο SHRIMP αλλάζει η εσωτερική διαμόρφωση και οι προδιαγραφές χρήσης του. Για παράδειγμα το SHRIMP-RG (Stanford 2019) επιτρέπει την ταυτόχρονη ανάλυση δύο δειγμάτων τεφλόν, πολύ θετικό καθώς δεν ενθαρρύνεται η αλλαγή δείγματος κατά την ανάλυση. Ο λόγος έγκειται στην αποφυγή κλεισίματος της υψηλής τάσης που έχει το όργανο επειδή παίρνει χρόνο η ανάκτηση της.

5.2. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕΘΟΔΩΝ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Κάθε μια από τις μεθόδους που περιεγράφηκαν είναι κατάλληλες για διαφορετικούς σκοπούς έρευνας, στην παρούσα εργασία επισυνάπτονται στη συνέχεια κάποια συγκριτικά χαρακτηριστικά των μεθόδων για την γεωχρονολόγηση U-Pb σύμφωνα με στοιχεία που έχουν δημοσιευτεί (Schmitt et al. 2010, Frei & Gerdes 2009, Cottle et al. 2009 από Schaltegger et al. 2015).

- Όσον αφορά την ακρίβεια και την αξιοπιστία της απόλυτης ηλικίας που θα μας δώσει η μέθοδος μεγαλύτερη και με μικρότερο αναλυτικό σφάλμα δίνει η ID-TIMS με την SIMS να την ακολουθεί και τέλος η LA-ICP-MS.
- Την καλύτερη χωρική ανάλυση με τη μικρότερη διάμετρο ακτίνας έχει η SIMS με την οποία μπορούν να αναλυθούν μικρά σημεία του κρυστάλλου, ενώ είναι η λιγότερο καταστρεπτική. Με την LA-ICP-MS η διάμετρος μελέτης είναι μεγαλύτερη με αποτέλεσμα να μη μπορούν να αναλυθούν λεπτές ζώνες στον κρύσταλλο ενώ είναι περισσότερο καταστρεπτική μέθοδος όπως φαίνεται και στην Εικ. 5.4. Η SIMS προκαλεί ρηχά κοιλώματα μιας και σε μια τυπική ανάλυση ζirkονίου σε SHRIMP-RG διάρκειας 20 λεπτών το κοίλωμα που προκαλεί είναι

μόνο ακτίνας 25 μm και βάθους 2 μm σε σύγκριση με της LA ICP-MS (Stanford 2019).

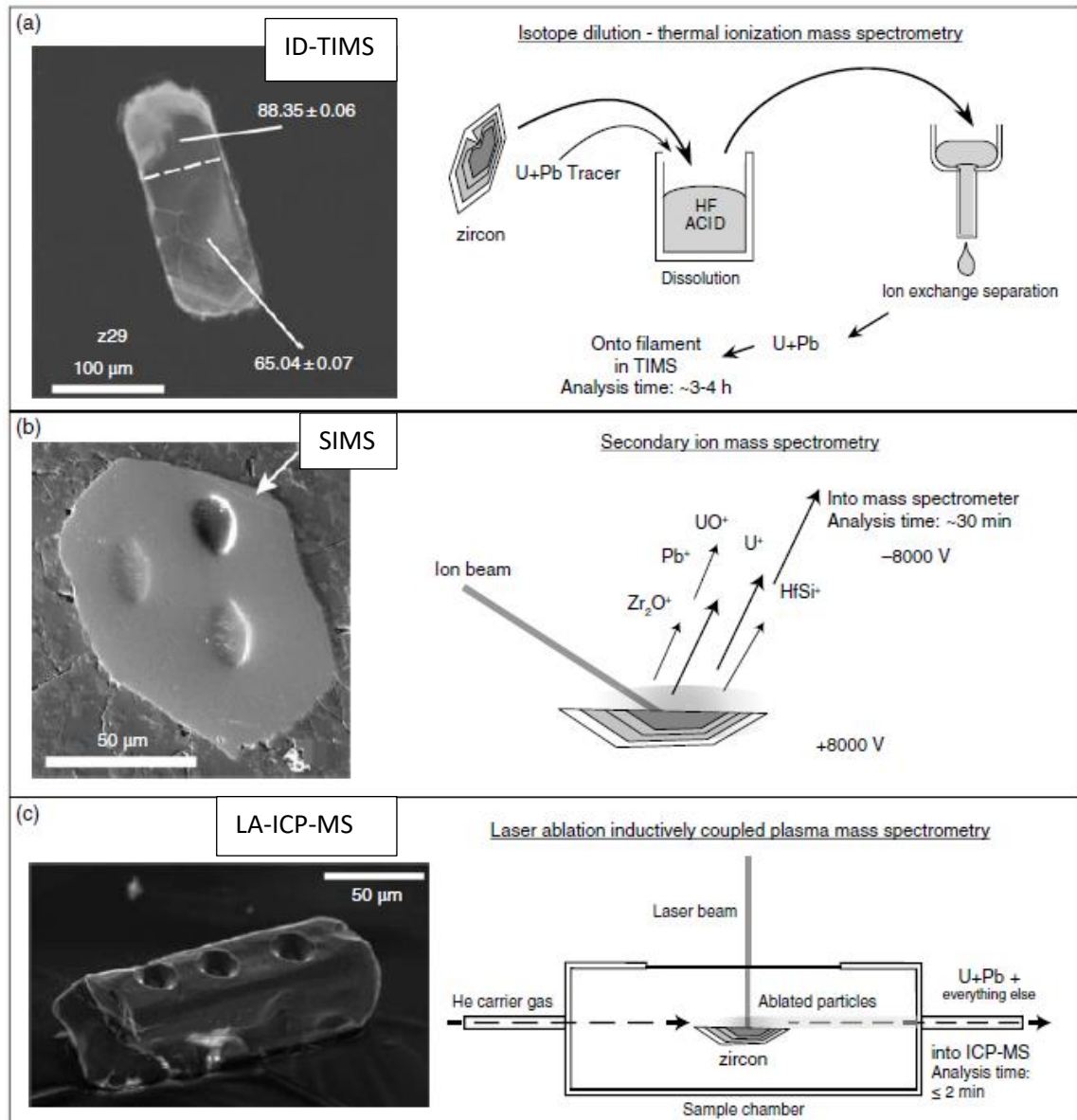


Εικόνα 5.4. Σύγκριση οπών που σχηματίζουν οι δύο μέθοδοι SIMS και LA-ICP-MS (Stanford 2019)

Πιο φτωχή έχει η ID-TIMS καθώς είναι πολύ δύσκολο να αποφευχθεί η ανάμειξη ηλικίας διαφορετικών περιοχών στον κρύσταλλο λόγω της προεργασίας που υπόκεινται. Για αυτό η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται σε ομογενείς κρυστάλλους χωρίς ζώνες ανακρυστάλλωσης των οποίων η ηλικία αντιστοιχεί στην μαγματική κρυστάλλωση που χρησιμοποιούνται ως πρότυπα.

- Σημαντικός παράγοντας σε κάθε αναλυτική μέθοδο είναι και ο χρόνος ο οποίος απαιτείται για την περάτωση της. Η πιο χρονοβόρα μέθοδος με πολλά βήματα προετοιμασίας του δείγματος είναι η ID-TIMS γεγονός που την κάνει και την πιο δαπανηρή. Ενώ η πιο γρήγορη και φθηνότερη μέθοδος είναι η LA- ICP-MS. Η SIMS κυμαίνεται ανάμεσα στις δύο προηγούμενες.
- Ανάλογα το είδος της έρευνας που επιχειρείται και το είδος των ζirkονίων που θα μελετηθούν προτείνεται διαφορετική μέθοδος. Εφαρμογή της ID-TIMS συστήνεται για ηφαιστειακά και πλουτωνικά κάθε ηλικίας. Για επι τόπου αναλύσεις σε νεότερα ηφαιστειακά, πλουτωνικά και μεταμορφωμένα εφαρμόζονται οι άλλες δύο μεθόδους με τη διαφορά ότι η ICP-MS ενδείκνυται για ιζηματογενούς προέλευσης ζirkόνια και η SIMS για πιο μικροκρυσταλλικές δομές.

Στην Εικ. 5.5 συνοψίζονται σχηματικά κάποια από τα χαρακτηριστικά των μεθόδων ανάλυσης που αφορούν την διαδικασία πρόκλησης διασποράς των ιόντων, την πορεία τους, το χρόνο ανάλυσης και την επίδραση στους κρυστάλλους (αριστερή στήλη).



Εικόνα 5.5. Σύνοψη χαρακτηριστικών των μεθόδων ανάλυσης (Cottle et al. 2009 από Reiners et al. 2017)

5.3. ΤΕΛΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΕΠΙΛΟΓΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

Έχοντας αναφέρει τα δυνατά και αδύναμα σημεία των μεθόδων γεωχρονολόγησης U- Pb ζirkονίων σε αυτό το σημείο θα αναφερθεί ο λόγος που θεωρείται η μέθοδος SIMS η πιο κατάλληλη για την χρονολόγηση μαγματικών ζirkονίων που πραγματεύεται η παρούσα εργασία και για τον οποίο λόγο αναλύθηκε περισσότερο από τις υπόλοιπες.

Λόγω της σχεδόν δεδομένης ζώνωσης των μαγματικών ζirkονίων είναι σημαντική η καλή χωρική ανάλυση με μικρή διάμετρο ακτίνας 10 μm ώστε να μπορέσουν να χρονολογηθούν συγκεκριμένα σημεία στον κρύσταλλο που έχουν γεωλογικό ενδιαφέρον. Το γεγονός ότι δεν είναι σε μεγάλο βαθμό καταστρεπτική για τον κρύσταλλο και αλλοιώνει μόνο μερικά κυβικά μικρόμετρα του δείγματος με ρηχές οπές είναι επίσης θετικό επειδή δεν θα υπάρχει σύγχυση ούτε σε πιο βάθος αντιστοιχεί η ηλικία χρονολόγησης (σε περίπτωση που σε βάθος συναντούσε κάποια ζώνη ή περιοχή ανάπτυξης του κρυστάλλου) (MNF 2020). Όπως έχει αναφερθεί τα όργανα φασματομετρίας μάζας παρουσιάζουν πρόβλημα στο διαχωρισμό ιόντων και μορίων που έχουν παρόμοια σχετική μάζα, Η μέθοδος SIMS με τη χρήση των οργάνων υψηλής ευαισθησίας SHRIMP με την επι τόπου ανάλυση in situ το αντιμετωπίζει πιο ικανοποιητικά από την ICP-MS μέθοδο χωρίς να απαιτείται ο χημικός διαχωρισμός και καθαρισμός όπως στην ID-TIMS (Stanford 2019).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 : ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

Όπως έχει γίνει γνωστό για τον υπολογισμό της ηλικίας κατασκευάζεται το διάγραμμα ισόχρονης και για να γίνει αυτό χρειάζονται οι ισοτοπικές αναλογίες. Για να φτάσουμε στις τελικές ισοτοπικές αναλογίες που προβάλλονται στα διαγράμματα Tera-Wasserburg και Wetherill πρέπει να προηγηθεί επεξεργασία των αποτελεσμάτων (data reduction), που μας δίνουν οι μέθοδοι. Υπάρχουν πολλά ηλεκτρονικά προγράμματα που εξυπηρετούν αυτό το σκοπό με βασικές δυνατότητες τους την βαθμονόμηση των αποτελεσμάτων ως προς τα πρότυπα ζιρκόνια (συνθετικά ή φυσικά) και την διόρθωση κοινού μολύβδου.

Τα προγράμματα αυτά διακρίνονται ανάλογα την μέθοδο ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκε. Ενδεικτικά κάποια από αυτά προτείνονται από τον οργανισμό IEDA (Geochron 2020) για την LA ICP-MS μπορεί να επιλεγεί το AgeCalcMI, το GLITTER και ET_Redux. Το τελευταίο χρησιμοποιείται και για την ID-TIMS. Για την μέθοδο SIMS χρησιμοποιείται το ZIPS και SQUID.

Η επεξεργασία δεδομένων είναι πολύ σημαντική για την μέθοδο SIMS χωρίς να υπάρχει όμως δεδομένο πρωτόκολλο για τον τρόπο που γίνεται όπως αναφέρουν οι Schaltegger et al. (2015). Τα διάφορα προγράμματα που επιλέγονται διαμορφώνονται ανάλογα το όργανο και το εργαστήριο που πραγματοποιήθηκε η ανάλυση. Στη συνέχεια θα περιγραφεί περιληπτικά η θεωρητική βάση της διόρθωσης κοινού μολύβδου και της βαθμονόμησης της μεθόδου που εκτελούν τα προγράμματα με μαθηματικούς υπολογισμούς εξισώσεων.

6.1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΒΑΣΗ ΔΙΟΡΘΩΣΗΣ ΜΟΛΥΒΔΟΥ

Στόχος της διόρθωσης μολύβδου είναι η αφαίρεση του κοινού μολύβδου, εφόσον υπάρχει, από τον μόλυβδο που υπάρχει στο δείγμα ώστε να μην συμμετέχει στους υπολογισμούς των ισοτοπικών αναλογιών που θα αφορούν μόνο τον ραδιογενή μόλυβδο. Η εκτίμηση του κοινού μολύβδου γίνεται με διάφορους τρόπους με τον πιο άμεσο και απλό να είναι ο υπολογισμός του ^{204}Pb ο οποίος όπως αναφέρθηκε είναι σταθερό μη ραδιογενές ισότοπο και μπορεί να υπάρχει μόνο ως αρχικός μόλυβδος στο ζιρκόνιο. Ωστόσο όλα τα ισότοπα του μολύβδου εμφανίζονται στη φύση και ως μη ραδιογενή. Γενικά η μικρή ποσότητα κοινού μολύβδου θεωρείται ότι προέρχεται από

την εργαστηριακή διαδικασία ενώ αν βρεθεί μεγάλη ποσότητα αποδίδεται σε άθροισμα εργαστηριακών σφαλμάτων και πετρώματος.

Κατά τον υπολογισμό των ισοτοπικών αναλογιών $\chi \frac{{}^{206}\text{Pb}_{\text{total}}}{{}^{204}\text{Pb}_{\text{total}}}$ αυτό που μετρούμε και μας δίνει το όργανο είναι ο συνολικός (total) μόλυβδος του συγκεκριμένου ισοτόπου ο οποίος ισούται με το άθροισμα του ραδιογενούς αλλά και αρχικού μόλυβδου όπως φαίνεται στη σχέση 6.1.1, για x = μαζικός αριθμός ισοτόπου.

$${}^x\text{Pb}_{\text{total}} = {}^x\text{Pb}_{\text{radiogenic}} + {}^x\text{Pb}_{\text{initial}} \quad (6.1.1)$$

Εφόσον λοιπόν για την χρονολόγηση χρησιμοποιείται μόνο ο ραδιογενής μόλυβδος έστω για τον ${}^{206}\text{Pb}$ (το ίδιο ισχύει και για τον ${}^{207}\text{Pb}$) πρέπει να υπολογισθεί η αναλογία του ραδιογενούς ισοτόπου προς το σύνολο του μόλυβδου $\frac{{}^{206}\text{Pb}_{\text{radiogenic}}}{{}^{206}\text{Pb}_{\text{total}}}$. (Ireland & Williams 2003).

Για να γίνει αυτό πρέπει να υπολογίσουμε πρώτα το $f = \frac{{}^{206}\text{Pb}_{\text{initial}}}{{}^{206}\text{Pb}_{\text{total}}}$ ώστε

$$\frac{{}^{206}\text{Pb}_{\text{radiogenic}}}{{}^{206}\text{Pb}_{\text{total}}} \xLeftrightarrow{(6.1.1)} \frac{{}^{206}\text{Pb}_{\text{total}} - {}^{206}\text{Pb}_{\text{initial}}}{{}^{206}\text{Pb}_{\text{total}}} = 1 - \frac{{}^{206}\text{Pb}_{\text{initial}}}{{}^{206}\text{Pb}_{\text{total}}} = 1 - f \quad (6.1.2)$$

(Turpaud 2006).

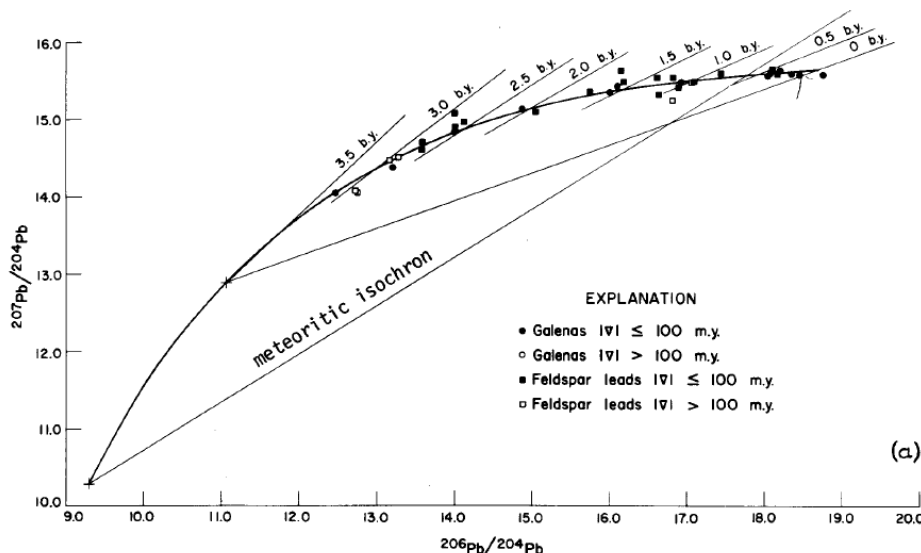
-Για τον πιο άμεσο υπολογισμό του f χρησιμοποιούμε τον ${}^{204}\text{Pb}$ αν και λόγω της μικρής του σχετικής αφθονίας μειώνεται η αξιοπιστία των αποτελεσμάτων του. Αυτό το πρόβλημα αξιοπιστίας χαρακτηρίζει νεαρά ζirkόνια ή φτωχά σε ουράνιο με χαμηλή αναλογία ${}^{207}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$ (Ireland & Williams 2003).

$$F = \frac{{}^{206}\text{Pb}_{\text{initial}}}{{}^{206}\text{Pb}_{\text{total}}} \xLeftrightarrow{\frac{{}^{204}\text{Pb}_{\text{total}}}{{}^{204}\text{Pb}_{\text{initial}}}} \frac{{}^{206}\text{Pb}_{\text{initial}} * {}^{204}\text{Pb}_{\text{total}}}{{}^{206}\text{Pb}_{\text{total}} * {}^{204}\text{Pb}_{\text{initial}}} = \frac{{}^{204}\text{Pb}_{\text{total}} / {}^{206}\text{Pb}_{\text{total}}}{{}^{204}\text{Pb}_{\text{initial}} / {}^{206}\text{Pb}_{\text{initial}}} = \frac{({}^{204}\text{Pb}/{}^{206}\text{Pb})_{\text{total}}}{({}^{204}\text{Pb}/{}^{206}\text{Pb})_{\text{initial}}} \quad (6.1.3)$$

Για τον ${}^{204}\text{Pb}$ ο αρχικός (initial) και συνολικός (total) είναι ίδιος καθώς δεν υπάρχει ραδιογενής ($\text{Pb}_{\text{total}} = \text{Pb}_{\text{radiogenic}} + \text{Pb}_{\text{initial}}$) οπότε μπορούμε τον λόγο $\frac{{}^{204}\text{Pb}_{\text{total}}}{{}^{204}\text{Pb}_{\text{initial}}} = 1$ να τον πολλαπλασιάσουμε στην σχέση f και να μείνει ίδιος. Στη συνέχεια με μαθηματικές τροποποιήσεις φτάνουμε στη σχέση (6.1.3). Αυτή η σχέση χρησιμοποιείται για τη διόρθωση μόλυβδου με ${}^{204}\text{Pb}$.

Η ισοτοπική αναλογία ($^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$)_{initial} μπορεί να υπολογισθεί με ανάλυση σε συμμαγματικά ορυκτά των ζirkονίων μελέτης στα οποία δεν υπάρχει ραδιενεργός διάσπαση ουρανίου. Τέτοια ορυκτά, φτωχά σε ουράνιο και πλούσια σε κοινό μόλυβδο είναι οι άστριοι και ο γαληνίτης. Θεωρούμε έτσι ότι αυτή η ισοτοπική αναλογία είναι ίδια και για τα ζirkόνια.

Σε περίπτωση που είναι γνωστή προσεγγιστικά η ηλικία του πετρώματος/μαγματικού όγκου (ίσως από σχετική χρονολόγηση) του οποίου τα ζirkόνια μελετούμε είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν καμπύλες ανάπτυξης που εκτιμούν την ποσότητα του κοινού μόλυβδου με την πάροδο του χρόνου. Τέτοιες καμπύλες αντιστοιχούν στο μοντέλο των Stacey and Kramers (Διαγ. 6.1) που μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για ορισμό model ages. Κατασκευάστηκε έπειτα από συσχέτιση της σύστασης της Γης με μετεωριτών που μελετήθηκαν από τους Stacey & Kramers (1975).



Διάγραμμα 6.1. Μοντέλο των Stacey and Kramers 1975.

-Σε περίπτωση αναλογίας $\text{Th}/\text{U} < 0.1$ πιο αξιόπιστος υπολογισμός του f γίνεται με υπολογισμό του ^{208}Pb για την διόρθωση κοινού μόλυβδου. Χρησιμοποιείται η αναλογία $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ και Th/U που έχουν τα ζirkόνια. Με αυτή τη μέθοδο είναι απαραίτητο να θεωρείται κλειστό το σύστημα του κρυστάλλου χωρίς αλλαγές στη σύσταση των ισοτόπων (Ireland & Williams 2003). Η αξιοπιστία αυτής της μεθόδου μειώνεται για ζirkόνια πλούσια σε θόριο ($\text{Th}/\text{U} > 1$) επειδή ο λόγος $(^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb})_{\text{rad}}$ τείνει να προσεγγίσει του αρχικού μόλυβδου. Υπάρχει ο κίνδυνος υποτίμησης του κοινού μόλυβδου επειδή τα ζirkόνια που έχουν υποστεί κάποια μεταβολή στη σύσταση τείνουν να χάσουν πιο εύκολα ^{208}Pb σε σχέση με μόλυβδο ^{206}Pb .

Για τον αναλογία $(^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb})_{\text{rad}} = {}_8R^*$ (Turpaud 2006) χρησιμοποιείται η σχέση (6.1.4) που την συσχετίζει με την αναλογία Th/U.

$${}_8R^* = \left(\frac{{}^{232}\text{Th}}{{}^{238}\text{U}} \right) * \left[\frac{(e^{\lambda_{232}t} - 1)}{(e^{\lambda_{238}t} - 1)} \right] \quad (6.1.4)$$

Για λ_{232} ο ρυθμός διάσπασης του ισοτόπου θορίου ^{232}Th ίσος με $0.049475 \cdot 10^{-9} \text{yr}^{-1}$ (Rollinson 1993).

Εφόσον υπολογισθεί η αναλογία του ραδιογενούς μολύβδου με την σχέση (6.1.4) συνεχίζουμε με τον υπολογισμό του f με τη σχέση (6.1.5) στην οποία φτάνουμε μετά από τροποποιήσεις παρόμοιες της σχέσης (6.1.3)

$$f = \frac{\left[\left(\frac{{}^{208}\text{Pb}}{{}^{206}\text{Pb}} \right)_{\text{total}} - {}_8R^* \right]}{\left[\left(\frac{{}^{208}\text{Pb}}{{}^{206}\text{Pb}} \right)_{\text{initial}} - {}_8R^* \right]} \quad (6.1.5)$$

-Για νεαρά ζirkόνια (Φανεροζωικού) των οποίων οι αναλύσεις εκτιμάται ότι είναι σύμφωνες, μεγάλης αξιοπιστίας είναι η μέθοδος διόρθωσης κοινού μολύβδου με τον ^{207}Pb η οποία στα μαθηματικά χαρακτηρίζεται ως επαναληπτική.

$$f = \frac{\left[\left(\frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{206}\text{Pb}} \right)_{\text{total}} - \left(\frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{206}\text{Pb}} \right)_{\text{rad}} \right]}{\left[\left(\frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{206}\text{Pb}} \right)_{\text{initial}} - \left(\frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{206}\text{Pb}} \right)_{\text{rad}} \right]} \quad (6.1.6)$$

Με τις διάφορες μεθόδους διόρθωσης μολύβδου έχοντας βρει την αναλογία f_{206} ή $^{207}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ τη χρησιμοποιούμε στη συνέχεια για τον υπολογισμό της αναλογίας $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ή $^{206}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ (ενδεικτικά για την ηλικία $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$) με τη σχέση (6.1.7) (Turpaud 2006).

$$\left(\frac{{}^{206}\text{Pb}_{\text{rad}}}{{}^{238}\text{U}} \right) \xleftrightarrow{* \frac{{}^{206}\text{Pb}_{\text{total}}}{{}^{206}\text{Pb}_{\text{rad}}}} \left(\frac{{}^{206}\text{Pb}_{\text{rad}}}{{}^{206}\text{Pb}_{\text{total}}} \right) * \left(\frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{238}\text{U}} \right)_{\text{total}} \Rightarrow \Rightarrow \left(\frac{{}^{206}\text{Pb}_{\text{rad}}}{{}^{238}\text{U}} \right) = (1 - f_{206}) * \left(\frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{238}\text{U}} \right)_{\text{total}} \quad (6.1.7)$$

Καταλήγουμε έτσι στις τελικές διορθωμένες τιμές των ισοτοπικών αναλογιών για την προβολή στα διαγράμματα ισόχρονης.

-Στην διόρθωση μολύβδου με ^{208}Pb χρησιμοποιείται ο λόγος Th/U ο οποίος υπολογίζεται με παρόμοιο τρόπο όπως αναλύθηκε για τον Pb/U. Χρησιμοποιείται η εμπειρική σχέση (6.1.8) (Williams et al. 1996 από Turpaud 2006).

$$\left(\frac{^{232}\text{Th}}{^{238}\text{U}}\right) = \left(\frac{^{232}\text{ThO}^+}{^{238}\text{UO}^+}\right) * \left[0.03446 * \left(\frac{^{238}\text{U}^{16}\text{O}^+}{^{238}\text{U}^+}\right) + 0.868\right] \quad (6.1.8)$$

6.2. ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ U-Pb (CALIBRATION)

Στη μέθοδο ID-TIMS ο υπολογισμός της αναλογίας των στοιχείων Pb/U και Pb/Th γίνεται απευθείας με υψηλή ακρίβεια και υπολογισμό των συγκεντρώσεων. Στην SIMS όμως οι μετρήσεις είναι έμμεσες με εκτίμηση της αφθονίας δευτερογενών ιόντων της σχετικής αναλογίας ιχνοστοιχείου (πχ Pb^+)/κύριου στοιχείου (πχ Zr_2O^+) σε σύγκριση με ζirkονίου αναφοράς γνωστής σύστασης (Ireland & Williams 2003) Ο υπολογισμός αναλογιών των ισοτόπων του μολύβδου γίνεται απευθείας από το όργανο ανάλυσης όπως αναλύθηκε στα προηγούμενα κεφάλαια, αυτό όμως δεν μπορεί να γίνει και για τον υπολογισμό $^x\text{Pb}/^y\text{U}$ (Turpaud 2006).

Κατά τον ιονισμό η διασπορά του μολύβδου γίνεται ως μέταλλο (κατιόν Pb^+) ενώ το ουράνιο έχει τη τάση να ενώνεται με το οξυγόνο και να δημιουργεί οξειδία του ουρανίου (UO^+) (Turpaud 2006). Με τον σχηματισμό πολλαπλών οξειδίων οι αναλογίες των ισοτόπων αλλάζουν ακόμη και κατά τη διάρκεια της ανάλυσης SIMS γεγονός που δυσκολεύει τον υπολογισμό (Ireland & Williams 2003). Η διασπορά του μολύβδου είναι μεγαλύτερη από του ουρανίου και άρα η ιοντική του αποδοτικότητα είναι μεγαλύτερη (εκτιμάται περίπου δυο φορές μεγαλύτερη (Ireland et al. 2008). Η ιοντική αποδοτικότητα (ionization efficiency) σύμφωνα με την ένωση IUPAC (1991) είναι η αναλογία του αριθμού των ιόντων που σχηματίζονται (τα δευτερογενή ιόντα) προς τον αριθμό ηλεκτρονίων ή φωτονίων που χρησιμοποιήθηκαν για τον ιονισμό (O^-). Αυτά τα στοιχεία προσδίδουν αβεβαιότητα και κρίνουν απαραίτητη την σωστή βαθμονόμηση και διόρθωση των αποτελεσμάτων.

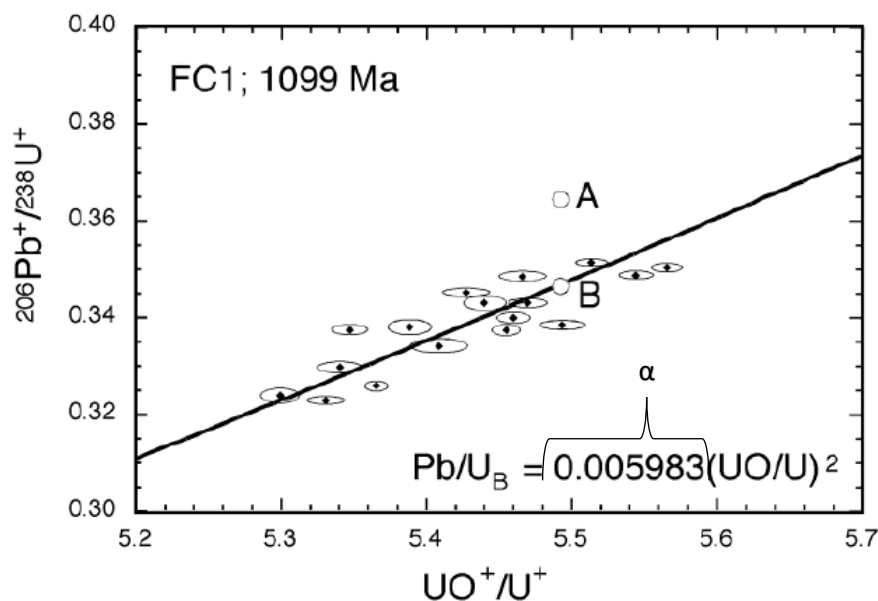
Η μετρούμενη αναλογία $(\text{Pb}/\text{U})_{\text{measured}}$ είναι διαφορετική από την $(\text{Pb}/\text{U})_{\text{total}}$ που χρειαζόμαστε για να υπολογίσουμε στο τέλος την $(\text{Pb}_{\text{rad}}/\text{U})$ σύμφωνα με τη σχέση (6.1.7). Η αναλογία $^{238}\text{U}^{16}\text{O}^+/^{238}\text{U}^+$ μπορεί να υπολογισθεί κατευθείαν καθώς δεν υπάρχει διαφορά στην διασπορά (Hinthone et al. 1979 από Turpaud 2006) ενώ

σύμφωνα με μοντέλα (Claoué-Long et al. 1995 από Turpaud 2006) μπορεί να συσχετισθεί αυτή η αναλογία με την αναλογία $^{206}\text{Pb}^+ / ^{238}\text{U}^+$.

Η σχέση που τα συνδέει είναι η (6.2.1) και προβάλλεται με τη καμπύλη βαθμονόμησης σε διαξονικό διάγραμμα για ορισμένη ηλικία προτύπου (Διαγ. 6.2).

$$(^{206}\text{Pb}^+ / ^{238}\text{U}^+) = \alpha * (^{238}\text{U}^{16}\text{O}^+ / ^{238}\text{U}^+)^2 \quad (6.2.1)$$

Για α , η μέση σταθμισμένη τιμή μετά από επαναλαμβανόμενες αναλύσεις στα πρότυπα ζirkόνια (Turpaud 2006).



Διάγραμμα 6.2. Παράδειγμα καμπύλης βαθμονόμησης για πρότυπο ζirkόνιο FC1 ηλικίας 1099 Ma (Ireland & Williams 2003).

Η καμπύλη βαθμονόμησης του Διαγ. 6.2 κατασκευάζεται με επαναλαμβανόμενες 17 μετρήσεις του πρότυπου ζirkονίου FC1 ηλικίας 1099 Ma με αναγραφή B στο διάγραμμα. Τα δεδομένα αγνώστων κρυστάλλων A αναφέρονται σε αυτή τη καμπύλη και είναι δυνατός ο καθορισμός της ηλικίας τους. Η ηλικία του αγνώστου ζirkονίου A (Age_A) υπολογίζεται από τη σχέση (6.2.2)

$$\text{Age}_A = 1099 * (\text{Pb}/\text{U})_A / (\text{Pb}/\text{U})_B \quad (6.2.2)$$

Για $(\text{Pb}/\text{U})_B$ ίσο με την αναλογία αντιστοιχεί στην ηλικία 1099 Ma του πρότυπου ζirkονίου στο σημείο UO/U του αγνώστου A.

Είναι πολύ σημαντική η επιλογή κατάλληλου προτύπου ζirkονίου στην SIMS με όσο το δυνατόν πιο ομοιόμορφη σύσταση $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, καθώς τα άγνωστα ζirkόνια αναφέρονται στα πρότυπα με την κάθε αβεβαιότητα που έχει μετρηθεί για τα τελευταία να ισχύει και για τα άγνωστα.

Ο υπολογισμός της αναλογίας $\left(\frac{\text{Pb}}{\text{U}}\right)_A$ της σχέσης (6.2.2) ταυτίζεται με την αναλογία

$\left(\frac{^{206}\text{Pb}^{++}}{^{238}\text{U}^{+}}\right)_{\text{unknown}}$ για τις πράξεις που ακολουθούν στην εξίσωση (6.2.3)

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}^{++}}{^{238}\text{U}^{+}}\right)_{\text{unknown}} = \frac{\left[\left(\frac{^{206}\text{Pb}^{++}}{^{238}\text{U}^{+}}\right)_{\text{standard}} * \left(\frac{^{206}\text{Pb}^{++}}{^{238}\text{U}^{+}}\right)_{\text{unknown,measured}}\right]}{\left[\left(\frac{^{206}\text{Pb}^{+}}{^{238}\text{U}^{+}}\right)_{\text{standard}}\right]} \quad (6.2.3)$$

Για $\left(\frac{^{206}\text{Pb}^{++}}{^{238}\text{U}^{+}}\right)_{\text{unknown}}$, η τελική διορθωμένη αναλογία του ραδιογενούς μολύβδου προς το ουράνιο για το άγνωστο ζirkόνιο.

Για $\left(\frac{^{206}\text{Pb}^{++}}{^{238}\text{U}^{+}}\right)_{\text{unknown,measured}}$, η αρχική ισοτοπική αναλογία που μετρά το όργανο

Για $\left(\frac{^{206}\text{Pb}^{++}}{^{238}\text{U}^{+}}\right)_{\text{standard}}$, η γνωστή σταθερά για ραδιογενή μολύβδο πρότυπου ζirkονίου

Για $\left(\frac{^{206}\text{Pb}^{+}}{^{238}\text{U}^{+}}\right)_{\text{standard}}$ τιμή που υπολογίζεται από τη σχέση (6.2.1) της καμπύλη

βαθμονόμησης για τιμή $\left(\frac{^{238}\text{U}^{16}\text{O}^{+}}{^{238}\text{U}^{+}}\right)$ ίδια για το πρότυπο και άγνωστο ζirkόνιο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 : ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ISOPLOT R ΓΙΑ ΤΟΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟ ΗΛΙΚΙΩΝ

Αυτό το κεφάλαιο πραγματεύεται μέσα από παραδείγματα δημοσιευμένων γεωχρονολογήσεων σε περιβάλλον ISOPLOT, τον τρόπο και τη πορεία σκέψης στην γεωλογική ερμηνεία των αποτελεσμάτων. Το Isoplot είναι πρόσθετο πρόγραμμα (add in) στο Excel της Microsoft σχεδιασμένο από τον Ludwig (2003). Χρησιμοποιείται στις γεωεπιστήμες για γραφική αναπαράσταση και ανάλυση δεδομένων γεωχρονολόγησης και ραδιογενών ισοτόπων. Αποτελεί χρήσιμο εργαλείο με πολλές προοπτικές στην μαθηματική και γραφική ερμηνεία των αποτελεσμάτων ραδιοχρονολόγησης (Ludwig 2003).

7.1. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ISOPLOT R

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα ραδιοχρονολόγησης με U-Pb σε ζιρκόνια δημοσιευμένων εργασιών στην online έκδοση του προγράμματος IsoplotR, υποκατάστατο του προτύπου Isoplot χωρίς να στηρίζεται σε αυτό. Είναι ένα δωρεάν λογισμικό ανοιχτού κώδικα το οποίο σημαίνει ότι επιτρέπει στον χρήστη να επέμβει στη βάση δεδομένων του και να προάγει την εξέλιξη του προγράμματος σε γνώστες προγραμματισμού (Vermeesch 2018).



Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"

IsoplotR

Home
Options
Help
English ▾

Εφαρμογές προγράμματος

U-Pb ▾
 U-Pb
 Pb-Pb
 Th-Pb
 Ar-Ar
 K-Ca
 Rb-Sr
 Sm-Nd
 Re-Os
 Lu-Hf
 U-Th-He
 fission tracks
 U-series
 detritals
 other

concordia ▾
 concordia
 radial plot
 weighted mean
 KDE
 CAD
 ages

Επιλογή μεθόδου
γεωχρονολόγησης

Πεδίο εισαγωγής
δεδομένων

Αποθήκευση project σε μορφή json

Αργή νέου
project

Άνοιγμα
αποθηκευμένου
project

Παραδείγματα
δεδομένων

Αποθήκευση project σε μορφή json

Defaults

Clear

Open

Save

PLOT

PDF

IsoplotR is an R package for geochronology that was designed to be free, flexible and future-proof. The package was named after but is not based on Ken Ludwig's popular Isoplot add-in to Microsoft Excel. It implements functions for U-Pb, Pb-Pb, ⁴⁰Ar/³⁹Ar, K-Ca, Rb-Sr, Sm-Nd, Lu-Hf, Re-Os, U-Th-He, fission track and U-series disequilibrium dating as well as detrital geochronology.

This website provides easy to use point-and-click access to IsoplotR's most commonly used functions (see the [TUTORIAL](#) for details). Alternatively, the same functions (and more) can also be accessed from the command-line through the IsoplotR package on [CRAN](#) and [GitHub](#).

IsoplotR is currently available in English and Chinese. If you would like to help translate the software into other languages (Russian, Arabic, Welsh?), then please contact p.vermeesch@luc.ac.uk. Bug reports and feature requests should be sent to the same email address.

This is IsoplotR/IsoplotRgui GitHub version 955/523

Citable reference:
[Vermeesch, P., 2018, IsoplotR: a free and open toolbox for geochronology. *Geoscience Frontiers*, v.9, p.1479-1493, doi:10.1016/j.gsf.2018.04.001.](#)

Εικόνα 7.1. Αρχική σελίδα IsoplotR online. Πλαίσια επεξήγησης πεδίων προγράμματος.

Από τις εφαρμογές που προσφέρει το πρόγραμμα (Εικ. 7.1) χρησιμοποιήθηκαν οι εξής:

- ❖ «**Concordia**» για τον σχεδιασμό του διαγράμματος ισόχρονης Wetherill $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$: $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ με προβολή καμπύλης συμφωνίας-concordia, γραμμής discordia για ασύμφωνες ηλικίες, αξιολογώντας την εσωτερική συνοχή των δεδομένων U-Pb (IsoplotR 2020). Η ηλικία υπολογίζεται με στατιστική τεχνική ανθεκτικής παλινδρόμησης x-y χωρίς σταθερές παραμέτρους (Ludwig 2003). Η ανθεκτικότητα στην στατιστική (statistical robustness) έχει να κάνει με την τάση προς την κανονική κατανομή παρά τα σφάλματα απόκλισης.

Με τον σχεδιασμό των διαγραμμάτων Wetherill και Tera-Wasserburg μας δίνεται και η τιμή του MSWD. Αυτός ο αριθμός έχει σημαντικό ρόλο στην γεωλογική ερμηνεία της ηλικίας που δίνει το πρόγραμμα. Είναι μία στατιστική παράμετρος που συγκρίνει την διασπορά των δικών μας αποτελεσμάτων με αυτή που προβλέπει το όργανο ύστερα από πειραματικά σφάλματα. Σημασία έχει το εύρος τιμής του MSWD, για τιμή μικρότερη του ενός τότε οι αποκλίσεις των αποτελεσμάτων μας από την καμπύλη συμφωνίας οφείλονται σε πειραματικά σφάλματα. Αντίθετα, και πιο σημαντικό, για τιμή MSWD μεγαλύτερη από 1 τότε η απόκλιση από τη καμπύλη συμφωνίας ευθύνεται σε γεωλογικά αίτια και λέγεται “γεωλογική διασπορά” (Beckinsale et al. 1979 από Κορωναίος 1991). Σε περίπτωση που οι αναλύσεις μας είναι λίγες τότε η επιτρεπτή τιμή MSWD αυξάνεται στο 2.5. Με $\text{MSWD} > 2.5$ τότε η διασπορά θα ευθύνεται σίγουρα σε γεωλογικά αίτια.

- ❖ «**Weighted mean**» για τον υπολογισμό της ηλικίας ως σταθμισμένο αριθμητικό μέσο. Οι συντελεστές στάθμισης (βαρύτητας) για τη τελική ηλικία είναι η αβεβαιότητα της ηλικίας των επιμέρους αναλύσεων ξεχωριστά.
- ❖ «**Ages**» αναγραφή ηλικιών κάθε σημείου ανάλυσης για όσες ισοτοπικές αναλογίες έχουμε εισάγει δεδομένα με υπολογισμό της ηλικίας συμφωνίας σύμφωνα με το ποσοστό σχετικότητας των αποτελεσμάτων.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη "ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"

U-Pb concordia Options Help English

1se (abs) 1se (abs) 2se (abs) 1se (%) 2se (%)

Input errors: 1se (abs)

Input format: [38/06], [07/06]

Common Pb correction: none

☐ Apply disequilibrium correction?

238U/235U ratio: 137.818 ± 0.0225

238U decay constant: 0.000155125 ± 8.3e-8 Myr⁻¹

235U decay constant: 0.00098485 ± 6.7e-7 Myr⁻¹

Concordia type: Wetherill

Calculate no age

Minimum t: auto

Maximum t: auto

Minimum X: auto

Maximum X: auto

Minimum Y: auto

Maximum Y: auto

Probability cutoff: 0.05

Significant digits: 2

Ellipse colour: c(rgb(0,1,0,0.5),rgb(1,0,0,0.5))

Font magnification: 1

Colour label:

Age ticks: auto

☐ Propagate external uncertainties?

☐ Show sample numbers?

Σταθερές τιμές από τη βιβλιογραφία

Χαρακτηριστικά/ παράμετροι διαγράμματος

Έναρξη σχεδιασμού διαγράμματος

Δυνατότητα αποθήκευσης διαγράμματος σε μορφή pdf

Defaults Clear Open Save PLOT PDF

Εικόνα 7.2. Ρυθμίσεις «concordia». Πλαίσια επεξήγησης επιλεγμένων πεδίων.

Στο κείμενο που ακολουθεί η αρίθμηση αντιστοιχεί στις αναγραφές της Εικ. 7.2 και στην εξήγηση κάθε μίας,

1. Εισαγωγή σφάλματος που προβλέπεται από το όργανο ανάλυσης (err(X) στον πίνακα εισαγωγής δεδομένων στην Εικ. 7.1).
1 ή 2 se (abs) : απόλυτη αβεβαιότητα (absolute uncertainty) 1σ τυπική απόκλιση
1 ή 2 se (%) : σχετική αβεβαιότητα (relative uncertainty) 1σ σε ποσοστό %
2. Επιλογή αναλογιών ισοτόπων Pb/U που θα εισαχθούν ως δεδομένα εισόδου. Κριτήριο αποτελεί το είδος του ζητούμενου διαγράμματος αλλά και αποτελεσμάτων. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν οι αναλογίες ²⁰⁷Pb/²³⁵U, ²⁰⁶Pb/²³⁸U και ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb. Ήταν αρκετές οι πρώτες δύο για τον σχεδιασμό του διαγράμματος Wetherill διαπιστώθηκε όμως ότι με τη χρήση και

της $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ υπήρχε καλύτερη διασπορά των δεδομένων για τον ορισμό της ηλικίας συμφωνίας προς επιβεβαίωση των αρχικών δεδομένων.

3. Δίνεται η δυνατότητα διόρθωσης κοινού μολύβδου από το IsoplotR, στη περίπτωση που δεν έχει προηγηθεί από πρόγραμμα επεξεργασίας δεδομένων όπως έχει ήδη αναφερθεί.

None: Στην περίπτωση που έχει προηγηθεί διόρθωση. Τα αρχικά δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ήδη διορθωμένα.

Nominal: Στην οποία δίνεται η δυνατότητα να δώσουμε αρχική ποσότητα $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$

Isochron: Ως αρχικό μολύβδο παίρνει την τομή της ισόχρονης με τον άξονα y'y για το διάγραμμα Tera-Wasserburg.

Stacey-Kramers: Διόρθωση κοινού μολύβδου με χρήση των καμπυλών Stacey-Kramers two stage model (Διαγ. 6.1)

4. Τύπος διαγράμματος συμφωνίας που θα σχεδιαστεί:

Wetherill: $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$: $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$

Tera-Wasserburg: $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$: $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$

5. Επιλογές που αφορούν τον υπολογισμό ηλικίας:

No: Προβολή στο διάγραμμα χωρίς υπολογισμό ηλικίας

Concordia: Υπολογισμός ηλικίας με τη παραδοχή ότι είναι σύμφωνες οι ηλικίες. Σε αυτό το σημείο έχει σημασία η τιμή του MSWD που θα κρίνουμε αν η "σύμφωνη" ηλικία είναι και αντιπροσωπευτική.

Σε αυτό το σημείο θα περιγραφεί παραπάνω ο όρος discordia. Όπως έχει αναφερθεί οι ασύμφωνες ηλικίες, δηλαδή οι ηλικίες των δύο αναλογιών ισοτόπων που προβάλλονται είναι διαφορετικές, προβάλλονται εκτός της καμπύλης συμφωνίας. Τα δείγματα αυτά εφόσον είναι συμμαγματικά διατάσσονται σε γραμμική τάση η οποία αποτελεί την ισόχρονη που ονομάζεται αλλιώς γραμμή discordia. Η σημασία αυτής και τα συμπεράσματα που δίνει θα αναλυθούν στη συνέχεια.

Discordia (model- 1): Η γραμμή ασυμφωνίας σχεδιάζεται με τη μέγιστη σχετικότητα με τον αλγόριθμο του Ludwig στο σχεδιασμό Isoplot που σημαίνει πρακτικά ότι η διασπορά των δεδομένων αποδίδεται αποκλειστικά στην

αναλυτική αβεβαιότητα και δίνεται η τιμή MSWD. Αυτή η επιλογή χρησιμοποιήθηκε. Για το διάγραμμα Wetherill υπολογίζεται η ηλικία στο ανώτερο και κατώτερο σημείο τομής της ισόχρονης/γραμμής discordia με την καμπύλη συμφωνίας concordia. Για το Tera-Wasserburg υπολογίζεται η ηλικία στο κατώτερο σημείο τομής discordia με καμπύλη συμφωνίας και ο λόγος αρχικού μολύβδου $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ στο σημείο τομής discordia με τον άξονα y'y.

Discordia (model- 2): Σχεδιάζεται η discordia χωρίς την αναλυτική αβεβαιότητα, χωρίς να δίνεται MSWD.

Discordia (model- 3): Σχεδιάζεται η discordia δίνοντας την υπερβολική διασπορά (overdispersion) συμπεριλαμβάνοντας γεωλογική συνδιακύμανση, δηλαδή μέτρο του βαθμού συσχέτισεως των δύο μεταβλητών. Η υπερβολική διασπορά 'ω' εκφράζεται με την τυπική απόκλιση από τη κανονική κατανομή της διασποράς των πραγματικών ηλικιών στα σημεία τομής discordia.

The screenshot shows the concordia software interface. At the top, there are tabs for 'U-Pb', 'concordia', 'Options', 'Help', and 'English'. The 'concordia' tab is selected. Below the tabs, there is a grid with columns K, L, M, N, and O. To the right of the grid, there are various input fields and dropdown menus. The 'Input errors' dropdown is set to '1se (abs)'. The 'Input format' dropdown is set to '[38/06], [07/06]'. The 'Common Pb correction' dropdown is set to 'none'. The 'Apply disequilibrium correction?' checkbox is checked. Below this, there are dropdown menus for ^{234}U , ^{230}Th , ^{226}Ra , and ^{231}Pa disequilibrium, all set to 'none'. A bracket groups these with a dropdown menu on the right set to 'none', with 'initial' and 'measured' options. A box with the number '6' is next to this dropdown. Below these are input fields for ratios and decay constants with associated uncertainties. The 'Concordia type' dropdown is set to 'Wetherill'. The 'Calculate' dropdown is set to 'no', and 'age' is selected. At the bottom, there are input fields for 'Minimum t:', 'Maximum t:', 'Minimum X:', 'Maximum X:', 'Minimum Y:', 'Maximum Y:', 'Probability cutoff:', 'Significant digits:', and 'Ellipse colour:'. The 'Defaults', 'Clear', 'Open', 'Save', 'PLOT', and 'PDF' buttons are at the bottom.

Εικόνα 7.3. Ρυθμίσεις concordia

```

graph LR
    A[Έναρξη υπολογισμού ηλικιών] --> B[Αποθήκευση αρχείου σε μορφή Excel]
  
```

Στην Εικ. 7.4 φαίνεται ο πίνακας με τις ηλικίες που δίνει το πρόγραμμα.

 $t.76: \gamma\alpha \text{ } ^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$

$s(t.75)$: η εκτιμώμενη αβεβαιότητα (τυπικό σφάλμα) για την ηλικία κάθε ισοτοπικής αναλογίας αντίστοιχα.

t.conc: Η ηλικία “συμφωνίας” για κάθε μεμονωμένο κρύσταλλο/δείγμα. Εκφράζει αυτή που έχει τη μέγιστη πιθανότητα τομής της καμπύλης συμφωνίας concordia με την έλλειψη που εκφράζει η ανάλυση.

s(t.conc): Η εκτιμώμενη αβεβαιότητα (τυπικό σφάλμα) της ηλικίας συμφωνίας για μεμονωμένο κρύσταλλο.

7.2. ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΥ ΚΑΙ ΠΡΟΒΟΛΗΣ ΣΤΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ.

Σε ένα σύστημα κρυστάλλου ζirkονίου αναφέρονται από τον White (2014) πέντε περιπτώσεις που μπορεί να συμβούν.

1. Να παραμείνει κλειστό, δηλαδή να μην υπάρξει μεταβολή στις συγκεντρώσεις των U, Pb και Th μέσα στον γεωλογικό χρόνο πέρα από τη ραδιενεργό διάσπαση. Οι ελλείψεις των αναλύσεων θα συγκεντρώνονται σε σημείο της καμπύλης συμφωνίας και η ηλικία θα αντιπροσωπεύει αυτήν της κρυστάλλωσης όταν ψύχθηκε και έκλεισε το σύστημα.

Μεγάλη σημασία έχει όμως η εξέταση ενός συστήματος που έχει ανοίξει και το οποίο είναι το πιο συχνό καθώς μέσα στους γεωλογικούς αιώνες συμβαίνουν διαδικασίες μεγάλης κλίμακας που αυξάνουν την θερμοκρασία στα ορυκτολογικά συστήματα. Η αύξηση της θερμοκρασίας με ένα μεταμορφικό γεγονός ή ανάτηξη συνεπάγεται με άνοιγμα του συστήματος του ζirkονίου με αποτέλεσμα την κίνηση των στοιχείων που το αποτελούν και την απώλεια ή και αύξηση αυτών.

2. Η απώλεια μολύβδου είναι η πιο συχνή διαδικασία που μπορεί να υποστεί το ζirkονίο επειδή λόγω ασυμβατότητας με τη δομή του ζirkονίου είναι πιο ευκίνητο. Εκτός αυτού, ως θυγατρικό ισότοπο, η περιοχή του κρυστάλλου που καλείται να μείνει σταθερό έχει υποστεί τη ραδιενεργό διάσπαση με αποτέλεσμα να είναι πιο εύκολη η διάχυση από εκείνη.

Προσοχή χρειάζεται στην ερμηνεία των αποτελεσμάτων όταν έχει συμβεί πλήρης απώλεια μολύβδου. Κάτι τέτοιο θα φανέρωνε φαινομενικά ότι η ηλικία κρυστάλλωσης θα ήταν η σημερινή κάτι το οποίο όμως είναι προφανές ότι δεν μπορεί να συμβαίνει. Από τέτοιους κρυστάλλους δεν μπορούμε να πάρουμε πληροφορία για την ηλικία κρυστάλλωσης ή ακόμη και ηλικία απώλειας του μολύβδου που θα χρονολογούσε το γεγονός ανοίγματος του συστήματος. Δεν είναι συχνή αυτή η εικόνα καθώς μετά από εικόνες καθοδοφωταύγειας δίνεται προσοχή στα σημεία που χρονολογούνται. Περιοχή κρυστάλλου με μηδενικό ραδιογενή μολύβδο θα έχει και εικόνα ανάτηξης, χωρίς τυπική ζώνωση ενώ ανάλυση στο κέντρο του θα επιβεβαιώσει παρουσία μολύβδου καθώς έχει πολύ λιγότερες πιθανότητες να έχει χαθεί μολύβδος από εκεί.

Όταν χάνεται μόλυβδος από το ζιρκόνιο τα ισότοπα ^{207}Pb και ^{206}Pb χάνονται απαραίτητα κατ' αναλογία που βρίσκοντουσαν αρχικά στο ορυκτό. Αυτό θεωρείται επειδή ανήκουν στο ίδιο χημικό είδος και δεν χάνεται το ένα περισσότερο αντί για το άλλο και αντίστροφα.

Για να γίνει πιο κατανοητό, έστω ότι ο μόλυβδος σε κρύσταλλο αποτελείται μόνο από τα δύο ισότοπα σε αναλογίες συμμετοχής α και β .

$$\text{Pb} = \alpha * ^{207}\text{Pb} + \beta * ^{206}\text{Pb} \quad (7.1)$$

Αν το ζιρκόνιο χάσει μόλυβδο στη μισή ποσότητα τότε η σχέση (7.1) γίνεται

$$\frac{\text{Pb}}{2} = \left(\frac{\alpha}{2} * ^{207}\text{Pb} \right) + \left(\frac{\beta}{2} * ^{206}\text{Pb} \right) \quad (7.2)$$

Σε συνέπεια αυτού και οι ισοτοπικές αναλογίες $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ και $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ θα είναι μειωμένες στο μισό. Οι αρχικές ισοτοπικές αναλογίες πριν το άνοιγμα του συστήματος και την απώλεια του μολύβδου θα προβάλλονται σε σημείο στην καμπύλη συμφωνίας (ηλικία πρώτης κρυστάλλωσης). Το σημείο αυτό θα μεταναστεύσει κατά μήκος μιας ευθείας γραμμής (discordia) προς τα χαμηλότερα-νεότερα της καμπύλης concordia και θα αντιπροσωπεύει την ηλικία του νεότερου κλεισίματος του συστήματος. Όταν τα ζιρκόνια που εξετάζονται είναι περισσότερα και είναι συμμαγματικά (οπότε θα έχουν υποστεί τα ίδια γεγονότα) θα προβάλλονται-αποτελούν αυτή τη γραμμή. Κάθε ζιρκόνιο (αλλά και περιοχή στον κρύσταλλο αν είναι περιφέρεια, ζώνωση, πυρήνας) χάνει μόλυβδο σε διαφορετικά ποσοστά πχ 30%, 80% καθορίζοντας πόσο μακριά ή κοντά θα βρίσκονται στο σημείο που αντιστοιχεί την ηλικία του πιο πρόσφατου γεγονότος.

Η γραμμή της discordia είναι ευθεία λόγω αυτής της αναλογικής μείωσης των ισωτόπων. Τα σημεία τομής της discordia με την καμπύλη concordia μας δίνουν τη δυνατότητα να χρονολογήσουμε την ηλικία κρυστάλλωσης (ανώτερο σημείο τομής-δεξιότερα) και συμβατικά την ηλικία ανοίγματος συστήματος ή και μεταμόρφωσης (κατώτερο σημείο τομής/αριστερότερα).

Η συνεχής απώλεια μολύβδου προκαλεί ελαφριά κλίση στην discordia και δεν είναι πλέον γραμμική η τάση προς το σημείο του πρόσφατου γεγονότος.

3. Η προσθήκη ουρανίου επιδρά το ίδιο με την απώλεια μολύβδου στο διάγραμμα και δεν μπορούν να διαχωριστούν καθώς η αναλογία θα είχε το ίδιο αποτέλεσμα (είτε είναι μείωση αριθμητή-θυγατρικό ισότοπο είτε αύξηση παρανομαστή-μητρικό ισότοπο). Σαν διαδικασία είναι δυσκολότερο να εμφανιστεί καθώς συνάγεται με ανάπτυξη νέου ορυκτού (Reiners et al. 2017). Τέτοια εικόνα νέο-ορυκτογένεσης θα είχε παρατηρηθεί από εικόνες καθοδοφωταύγειας οπότε θα μπορεί με αυτό το τρόπο να διακριθεί από την απώλεια Pb.
4. Η απώλεια ουρανίου εμφανίζεται λίγο διαφορετικά από την απώλεια μολύβδου. Η ηλικία του πρόσφατου γεγονότος παραμένει στο χαμηλότερο σημείο τομής discordia-concordia, η οποία discordia προεκτείνεται προς τα δεξιά πάνω από τη καμπύλη. Ενώ η ηλικία κρυστάλλωσης παραμένει να προβάλλεται στο υψηλότερο σημείο τομής.
5. Η προσθήκη μολύβδου αποτελεί την πιο σπάνια περίπτωση από τις υπόλοιπες συμπεριφορές ανοιχτού συστήματος λόγω ασυμβατότητας Pb στο πλέγμα του ζirkονίου. Άμα συνέβαινε αυτό δεν θα επέτρεπε τον υπολογισμό ηλικιών.

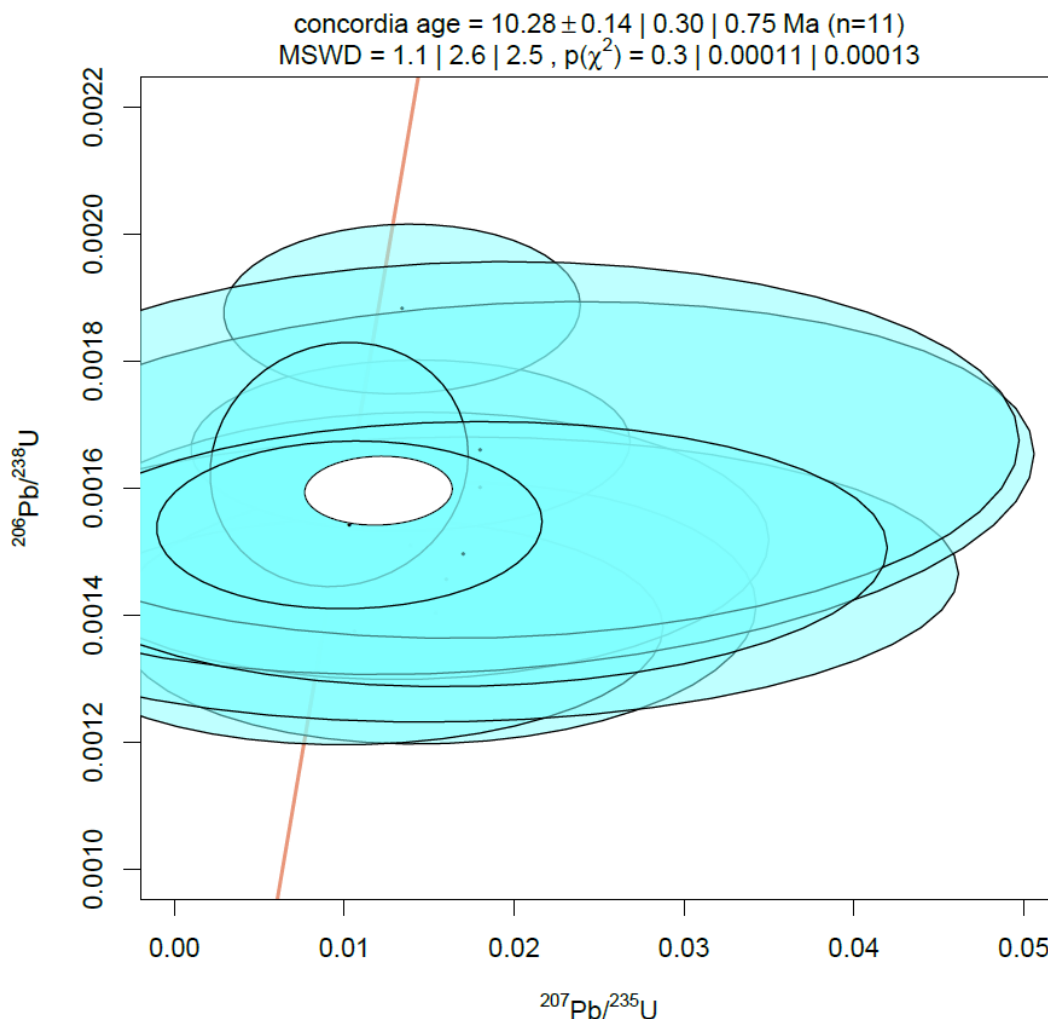
Οι παραπάνω διαπιστώσεις που μπορούν να γίνουν από το διάγραμμα ισόχρονης δυσκολεύουν όταν τα ζirkόνια έχουν υποστεί πολλαπλά επεισόδια ανοίγματος του συστήματος τους. Η δυσκολία έγκειται στην ερμηνεία των αποτελεσμάτων, ενώ απαιτεί εμπειρία και γνώση των γεωλογικών διαδικασιών που έχει υποστεί η περιοχή μελέτης του δείγματος.

7.3. ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ ΔΗΜΟΣΙΕΥΜΕΝΩΝ ΕΡΓΑΣΙΩΝ

Το κριτήριο με το οποίο επιλέχτηκε στην παρούσα εργασία το είδος των αναλύσεων που θα επαναπροβληθούν και ερμηνευθούν έχει γνώμονα την παρουσίαση των διαφορετικών περιπτώσεων προβολής δεδομένων στα διαγράμματα όπως περιεγράφηκαν στο προηγούμενο υποκεφάλαιο. Προσπάθεια λήφθηκε στην όσο πιο καλή επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων με τις αποκλίσεις των τελικών τιμών να αποδίδονται στην έλλειψη πληροφοριών από τις δημοσιευμένες εργασίες για τα δεδομένα που δίνει το όργανο ανάλυσης και τον ορισμό των παραμέτρων. Ως δεδομένα χρησιμοποιήθηκαν οι ισοτοπικές αναλογίες, ήδη διορθωμένες για κοινό μόλυβδο. Στην συνέχεια θα αναφέρονται ως αρχικά δεδομένα/αποτελέσματα.

7.3.1. ΧΡΟΝΟΛΟΓΗΣΗ ΓΡΑΝΙΤΗ ANJERD, IPAN.

Στην χρονολόγηση του γρανίτη Anjerd (Hassanpour 2013) πραγματοποιήθηκε ανάλυση με μέθοδο SIMS σε όργανο SHRIMP σε τυπικά μαγματικά ζirkόνια με συγκεντρική ζώνωση σε δείγμα με κωδικό όνομα Anjsi. Πραγματοποιήθηκαν 14 αναλύσεις σε 11 κρυστάλλους, στη προβολή στο διάγραμμα χρησιμοποιήθηκαν 11 αναλύσεις σε 9 από τους κρυστάλλους. Ως πρότυπα ζirkόνια χρησιμοποιήθηκαν τα TEMORA1 και Harvard 91500. Ο λόγος Th/U μας δίνει πληροφορίες για την προέλευση των ζirkονίων (μεγάλη τιμή ενδείκνυται σε μεταμορφωμένα). Για τα ζirkόνια του γρανίτη μελέτης δίνεται Th/U=0.241-0.56 τυπική αναλογία για πυριγενή προέλευση. Από εικόνες καθοδοφωταύγειας δεν παρατηρήθηκαν κληρονομημένοι πυρήνες. Ο συγκεκριμένος γρανίτης βρέθηκε σε διείδυση και ευθύνεται για τη δημιουργία skarn στα όρια του. Με την ηλικία κρυστάλλωσης των ζirkονίων χρονολογήθηκε ο γρανίτης αλλά και ο σχηματισμός skarn.



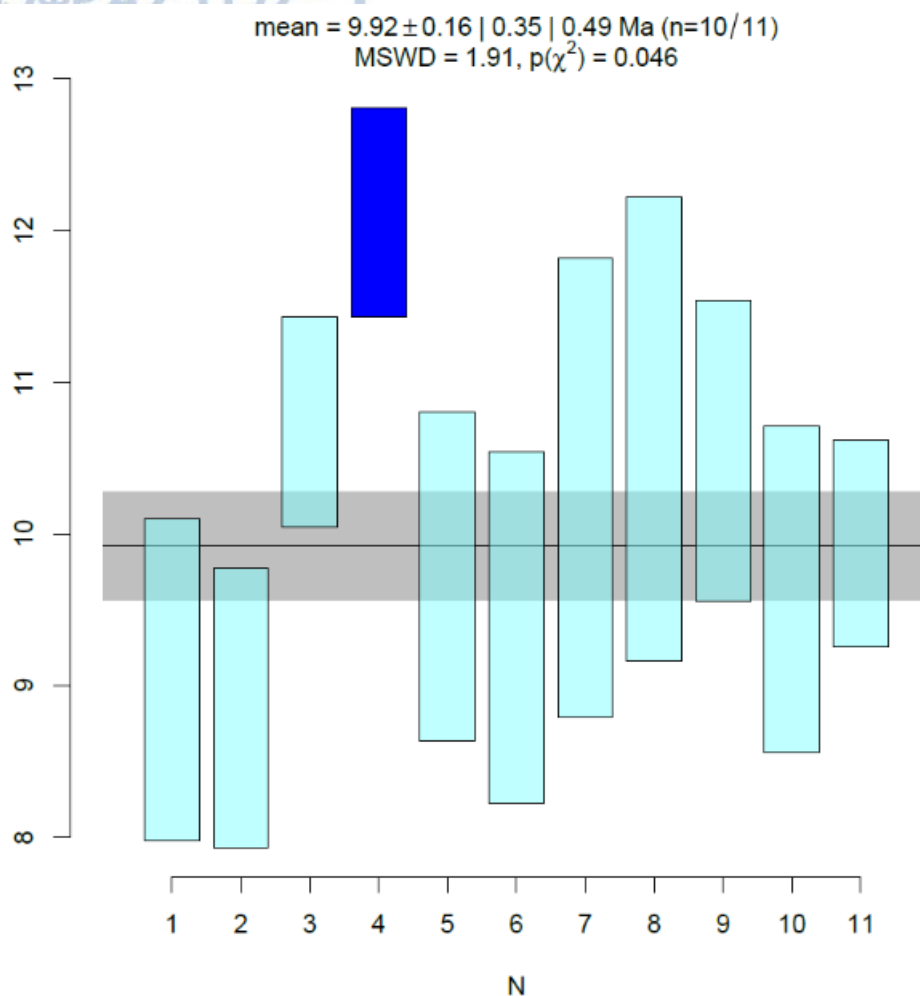
Εικόνα 7.5. Διάγραμμα Wetherill n=11 IsoplotR για τον γρανίτη Anjerd .

Η προβολή των αρχικών δεδομένων στο διάγραμμα ισόχρονης Wetherill έδωσε τη συγκεντρωμένη διασπορά τους στην καμπύλη συμφωνίας όπως φαίνεται στην Εικ. 7.5. Με ηλικία συμφωνίας 10.28 ± 0.14 Ma και $MSWD=1.1$ για $n=11$ δηλαδή οι 11 αναλύσεις. Φαινομενικά θα μπορούσε να θεωρηθεί αυτή η ηλικία κρυστάλλωσης, μιας και με όσα αναφέρθηκαν παραπάνω η συγκέντρωση της διασποράς είναι σφιχτή και η τιμή της στατιστικής παραμέτρου είναι $1.1 < 2.5$ για μικρό αριθμό αναλύσεων.

Options		Help		English ▾					
M		t.75	s[t.75]	t.68	s[t.68]	t.76	s[t.76]	t.conc	s[t.conc]
	1	15.52	7.7	9.04	0.54	1196	986	9.04	0.54
	2	10.71	7.46	8.85	0.47	451	1554	8.85	0.47
	3	14.02	5.29	10.74	0.35	603	822	10.74	0.35
	4	13.52	4.3	12.12	0.35	284	732	12.12	0.35
	5	14.02	8.63	9.72	0.55	837	1291	9.73	0.55
	6	16.1	12.3	9.38	0.59	1196	1519	9.38	0.59
	7	18.1	13.3	10.31	0.77	1221	1435	10.25	0.77
	8	18.1	12.9	10.69	0.78	1120	1436	10.7	0.78
	9	9.8	3.12	10.54	0.51	0.00018	761.16966	10.53	0.5
	10	17.1	10.2	9.64	0.55	1221	1179	9.64	0.55
	11	10.4	4.66	9.93	0.35	98.2	1064.8	9.93	0.35

Εικόνα 7.6. Πίνακας δεδομένων εξόδου “ages” IsoplotR για τον γρανίτη Anjerd.

Ωστόσο βλέποντας την Εικ. 7.6 στον πίνακα των ηλικιών, τις τιμές των t.conc παρατηρείται η μεγαλύτερη διαφορά ηλικίας της τέταρτης ανάλυσης με ηλικία 12.12 Ma. Στην περίπτωση που τα δεδομένα δίνουν σφιχτή διασπορά που ενδείκνυται για καλή επαναληψιμότητα, η ηλικία “weighted mean” μπορεί να δώσει πιο αξιόπιστη τιμή (Spencer et al. 2016). Αν και δεν αναφέρεται, εκτιμάται πως αυτός είναι ο λόγος που στην έρευνα του γρανίτη χρησιμοποιήθηκε η ηλικία “weighted mean”.

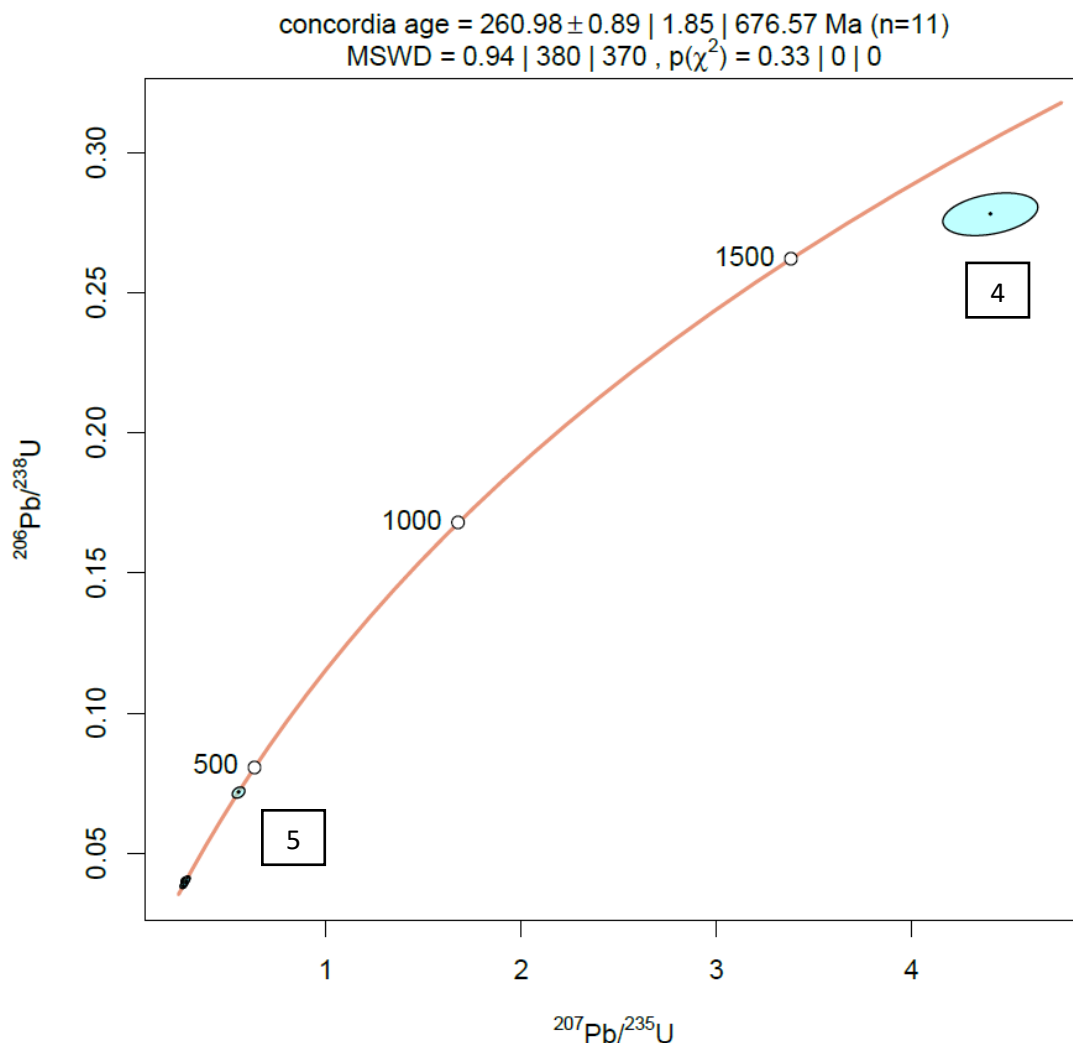


Εικόνα 7.7. Γράφημα ηλικιών “weighted mean” IsoplotR για τον γρανίτη Anjerd.

Υπολογίσθηκε η ηλικία 9.92 ± 0.16 Ma με MSWD=1.91, όπως φαίνεται στο διάγραμμα στην Εικ. 7.7 έχει αποκλειστεί η μέτρηση της ανάλυσης 4 (όπως εκφράστηκε η αμφιβολία για την συγκεκριμένη προηγουμένως). Η ηλικία που αποδέχτηκαν ως ηλικία κρυστάλλωσης του γρανίτη Anjerd είναι η weighted mean 9.91 ± 0.31 Ma για την οποία δέχονται και για τον σχηματισμό του skarn κατά την διείσδυση του γρανίτη.

7.3.2. ΧΡΟΝΟΛΟΓΗΣΗ ΓΡΑΝΙΤΗ ΑΡΝΑΙΑΣ, ΧΑΛΚΙΔΙΚΗ

Στην χρονολόγηση του γρανιτικού σώματος νότια της λίμνης Βόλβης SVG στην Αρναία (Poli et al. 2009) πραγματοποιήθηκε ανάλυση με μέθοδο LA-ICP-MS σε ζirkόνια τυπικής μαγματικής προέλευσης με συγκεντρική ζώνωση, δείγματος με κωδικό όνομα ARN34. Έγιναν 11 αναλύσεις σε 8 κρυστάλλους ζirkονίου. Οι εικόνες καθοδοφωταύγειας έδειξαν εγκλείσματα και ρωγμές στους μεγαλύτερους κρυστάλλους καθώς και εικόνες μη επιβεβαιωμένων πυρηνών.



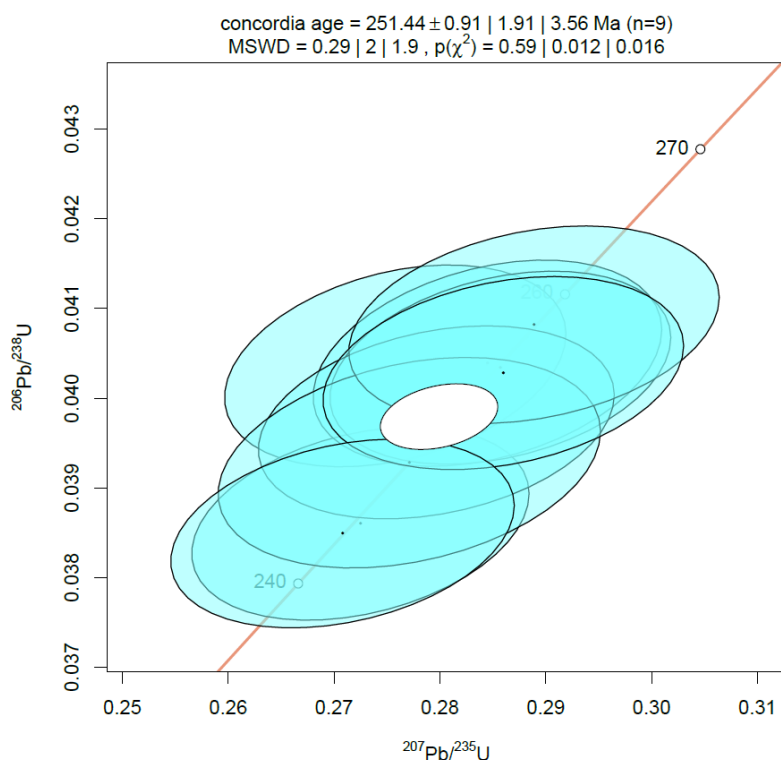
Εικόνα 7.8. Διάγραμμα Wetherill n=11 Isoplot R για SVG.

Στην Εικ. 7.8 προβάλλονται όλες οι αναλύσεις n=11. Η ηλικία συμφωνίας υπολογίζεται στα 260.98 ± 0.89 με MSWD=0.94. Η τιμή του τελευταίου δείκτη ενώ είναι στα αποδεκτά όρια (ώστε η αβεβαιότητα των αποτελεσμάτων να μην ευθύνεται σε γεωλογικά αίτια) δεν αποτελεί αντιπροσωπευτική ηλικία, δίνει μεγάλα σφάλματα 380 και 370.

L		t.75	s[t.75]	t.68	s[t.68]	t.76	s[t.76]	t.conc	s[t.conc]
1		247.31	5.24	255.06	2.85	173.4	53.7	254.04	2.77
2		244.69	5.19	244.15	2.73	248.4	53.1	244.21	2.66
3		254.22	5.32	255.25	2.91	243.9	52.3	255.12	2.83
4		1712.7	18.7	1581.1	15.7	1876.4	38.9	1622.6	14.6
5		447.53	8.55	446.21	4.87	453	50.7	446.41	4.7
6		255.18	5.2	254.94	2.73	256	51	254.97	2.66
7		250.4	5.45	251.16	2.73	241.6	55.1	251.07	2.66
8		248.37	5.87	248.37	2.98	248.8	59.3	248.37	2.91
9		257.69	5.63	257.91	2.79	253.7	55.6	257.89	2.72
10		255.41	5.5	254.57	2.73	261.3	54.4	254.66	2.66
11		243.34	5.3	243.47	2.67	241.1	54.7	243.45	2.61

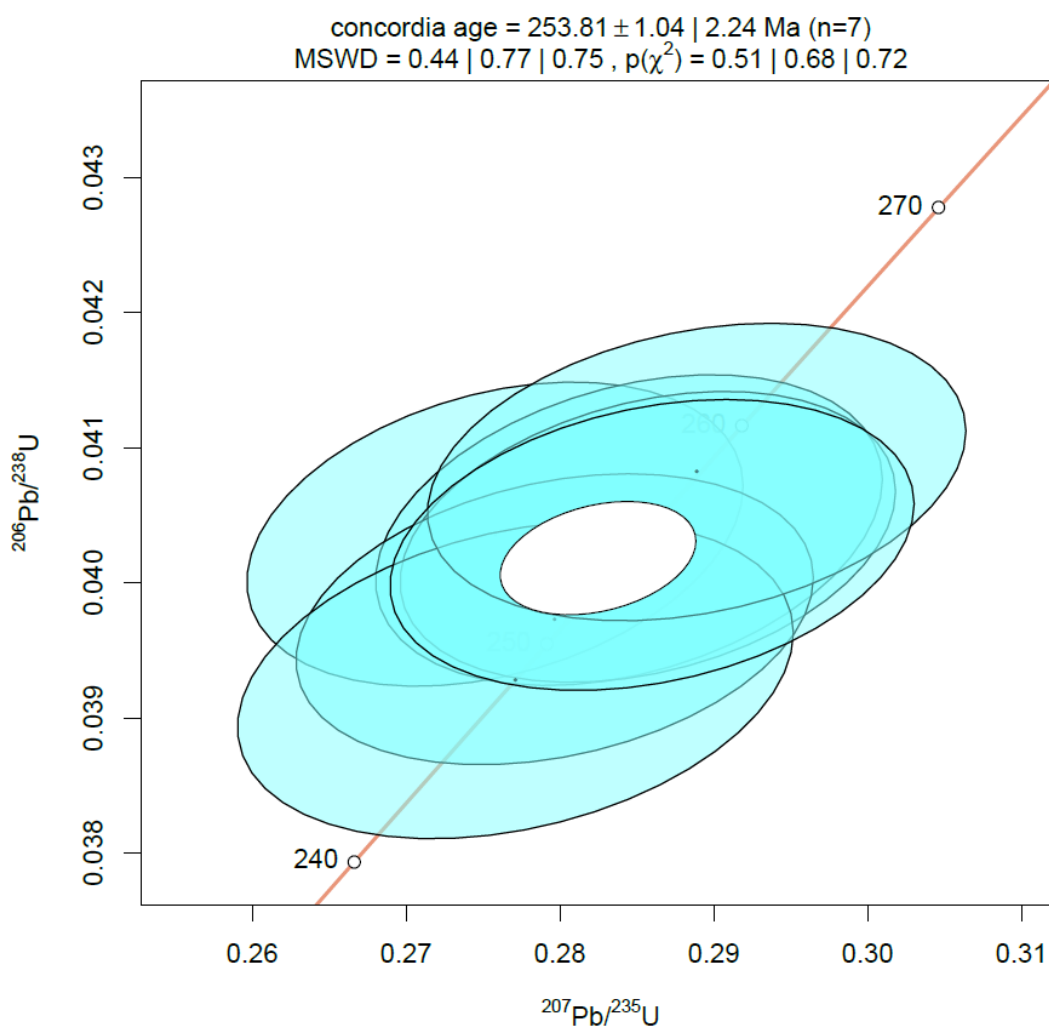
Εικόνα 7.9. Πίνακας ηλικιών “ages” IsoplotR για SVG.

Όπως φαίνεται και από την Εικ. 7.9 οι αναλύσεις 4 και 5 (αναγραφές στις ελλείψεις στην Εικ. 7.8) απέχουν πολύ από τις ηλικίες των υπόλοιπων αναλύσεων. Αναφέρεται ότι οι εικόνες καθοδοφωταύγειας έδειξαν έναν κληρονομημένο πυρήνα που επιβεβαιώνεται για την 4η ανάλυση με την πολύ μεγαλύτερη ηλικία. Η ηλικία της 5ης στα 446.41 Ma (αρχικά αποτελέσματα 446 ± 10 Ma) αποδίδεται και αυτή σε κληρονομημένη επειδή ο πυρήνας είχε κάποια διακριτά χαρακτηριστικά σε σχέση με τη περιφέρεια του κρυστάλλου.



Εικόνα 7.10. Διάγραμμα Wetherill για n=9 IsoplotR για SVG.

Στην Εικ. 7.10 προβάλλονται οι υπόλοιπες αναλύσεις $n=9$ με ηλικία συμφωνίας 251.44 ± 0.91 Ma και $MSWD=0.29$ τιμές που θεωρούνται αποδεκτές με σφιχτή διασπορά των τιμών στην καμπύλη συμφωνίας. Έχει μεγάλη σημασία η αφαίρεση αναλύσεων ώστε να ερμηνευτούν γεωλογικά σωστά τα τελικά αποτελέσματα. Ενώ στον πίνακα των ages στην Εικ. 7.9 δεν φαίνεται να έχουν μεγάλες διαφορές οι τιμές των αναλύσεων 2 και 11 έχουν επιλεγεί να αφαιρεθούν. Από παρατήρηση των κρυστάλλων διαπιστώθηκε ότι πρόκειται για περιφέρειες με ρωγμές ώστε η νεότερη ηλικία που δίνουν αποδίδεται σε μερική απώλεια μολύβδου.

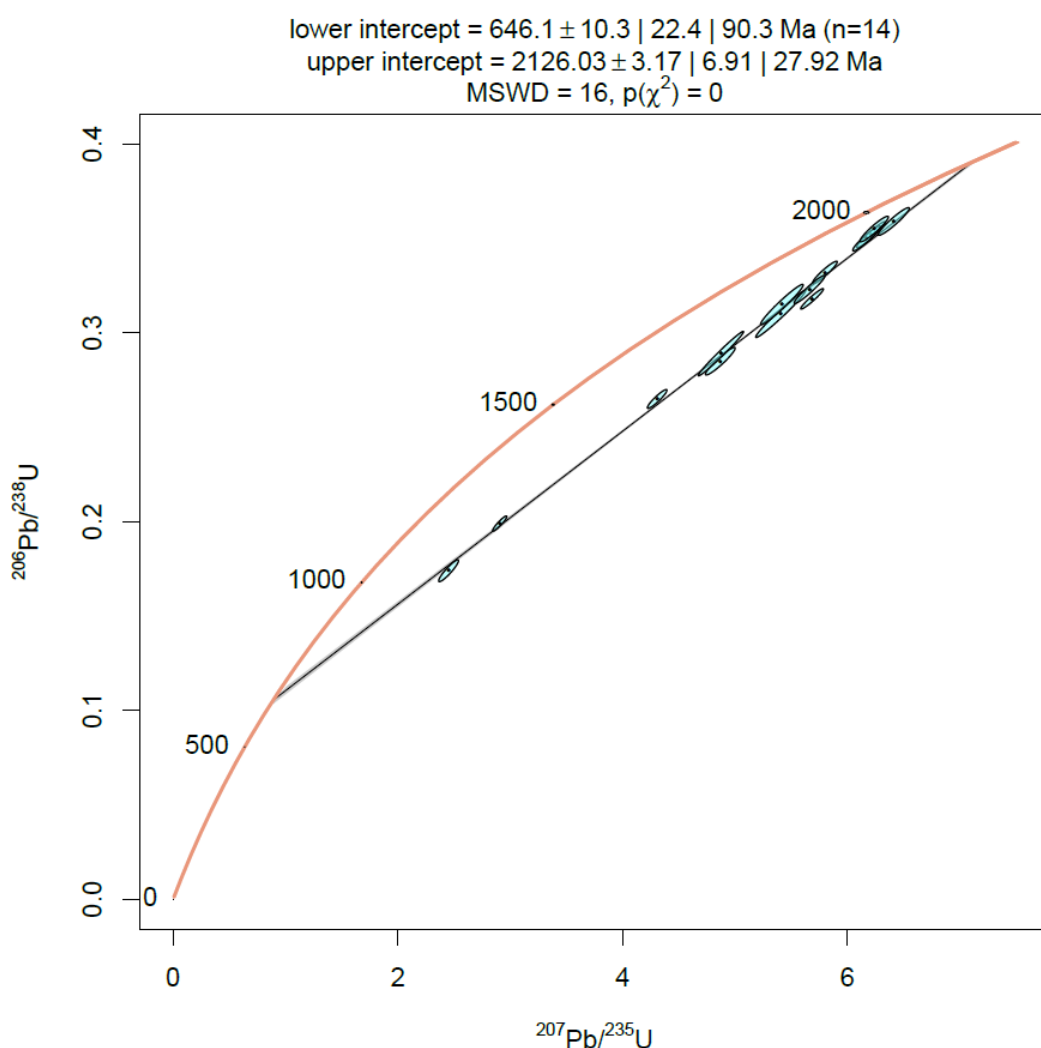


Εικόνα 7.11. Τελικό διάγραμμα Wetherill για $n=7$ IsoplotR για SVG.

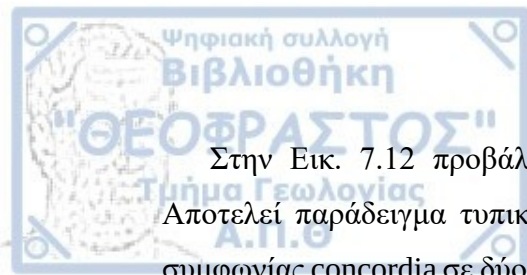
Στην Εικ. 7.11 προβάλλονται οι τελικές αναλύσεις $n=7$ οι οποίες εκτιμήθηκε ότι αποτελούν τις πιο αντιπροσωπευτικές. Η ηλικία συμφωνίας υπολογίζεται στα 253.81 ± 1.04 Ma με $MSWD=0.44$ και πιθανότητα συμφωνίας $p(\chi^2)=0.51$ (αρχικά αποτελέσματα 253.9 ± 2.1 Ma, $MSWD=0.5$ και $p(\chi^2)=0.46$). Αυτή η ηλικία έγινε αποδεκτή ως η καλύτερη προσέγγιση για την ηλικία κρυστάλλωσης του γρανίτη SVG.

7.3.3. ΧΡΟΝΟΛΟΓΗΣΗ ΓΝΕΥΣΙΟΥ ARAXA, ΒΡΑΖΙΛΙΑ

Στην χρονολόγηση βιοτιτικού γνευσίου της Araxa group, στο Minas Gerais της Βραζιλίας (Resende et al. 2019) πραγματοποιήθηκε χρονολόγηση με μέθοδο LA-ICP-MS σε ζirkόνια από δείγμα με κωδικό όνομα RTF19A. Ο γνεύσιος είναι πλουτωνικής προέλευσης. Στην τελική ανάλυση και χρονολόγηση αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκαν έξι κρύσταλλοι οι οποίοι εμφανίζουν ρωγμές και ανώμαλες εικόνες. Σε αυτά τα ανώμαλα σημεία δεν μπορεί να οριστεί Pb/U ηλικία και αγνοούνται. Πραγματοποιήθηκαν 14 αναλύσεις σε περιοχές ομογενείς και ετερογενείς στους κρυστάλλους ενώ ως πρότυπα ζirkόνια χρησιμοποιήθηκαν τα GJ-1 και Harvard 91500.



Εικόνα 7.12. Διάγραμμα Wetherill, γραμμή ασυμφωνίας-discordia IsoplotR για RTF19A.

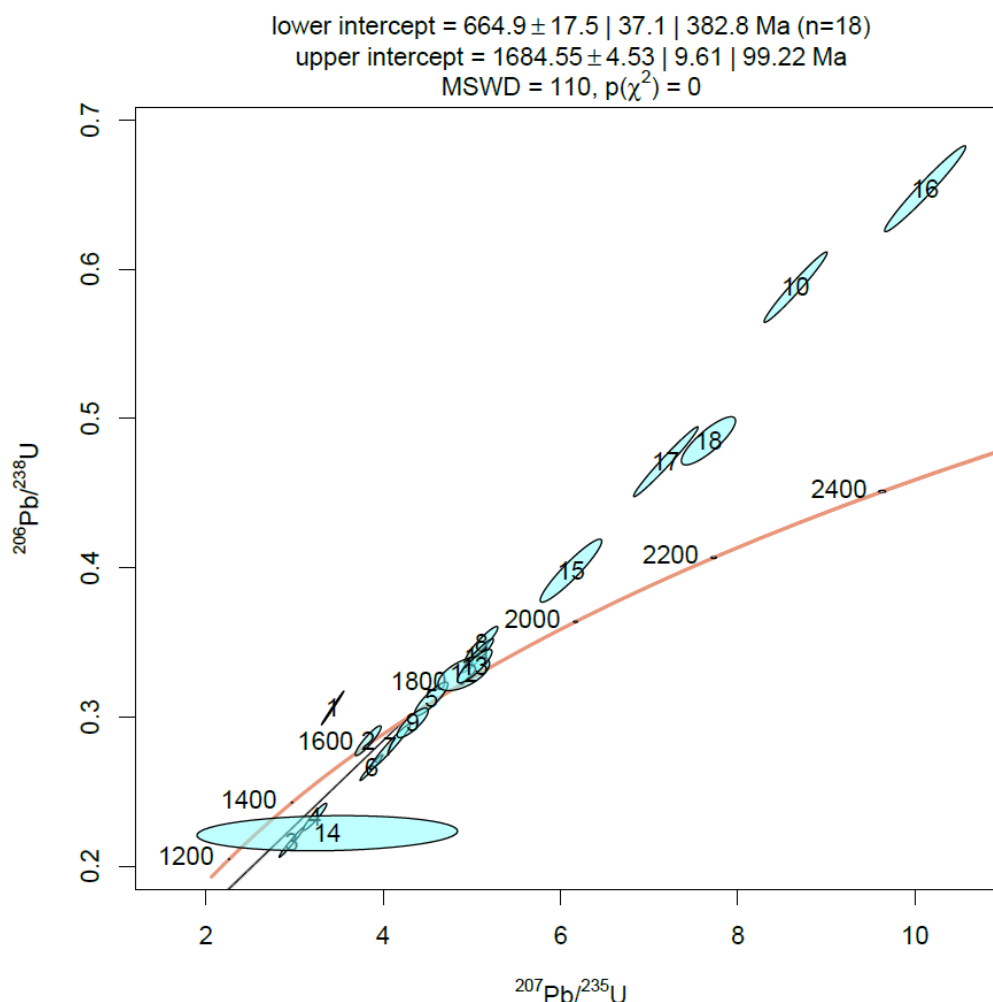


Στην Εικ. 7.12 προβάλλονται οι αναλύσεις $n=14$ για τους έξι κρυστάλλους. Αποτελεί παράδειγμα τυπικής μορφής γραμμής discordia που τέμνει την καμπύλη συμφωνίας concordia σε δύο σημεία. Δίνεται ηλικία στο ανώτερο σημείο 2126.03 ± 3.17 Ma (upper intercept) που αντιστοιχεί στην ηλικία κρυστάλλωσης και στο χαμηλότερο σημείο 646.1 ± 10.3 Ma που αντιστοιχεί στο πιο πρόσφατο μεταμορφικό γεγονός με άνοιγμα του συστήματος (lower intercept) και $MSWD=16$. Στα αρχικά δεδομένα τα αποτελέσματα είναι αντίστοιχα 2125 ± 25 , 645 ± 81 και $MSWD=12$.

Οι ερευνητές αυτής της ανάλυσης γράφουν πως το δείγμα έχει περάσει από πολλαπλά γεγονότα ενώ δεν γίνεται ξεκάθαρο στην δημοσίευση ότι είναι γεωλογικά χρήσιμες. Ωστόσο ο στόχος προβολής της συγκεκριμένης ανάλυσης εδώ είναι η προβολή της discordia (Εικ. 7.12) και η ερμηνεία των σημείων τομής της με τη καμπύλη concordia.

7.3.4. ΧΡΟΝΟΛΟΓΗΣΗ ΓΡΑΝΙΤΗ WORTHAM, ΝΟΤΙΑ ΑΥΣΤΡΑΛΙΑ

Στην χρονολόγηση του ροζ γρανίτη Wortham στη Νότια Αυστραλία (Jagodzinaki & McAnaney 2017) πραγματοποιήθηκαν 18 αναλύσεις σε 16 ζirkόνια δείγματος με όνομα R2017712 με μέθοδο SIMS σε όργανο SHRIMP. Το δείγμα πάρθηκε από ζώνη μυλωνιτώσεως του γρανίτη. Παρατηρήθηκαν μεταμικτικά ζirkόνια με υψηλή ποσότητα ουρανίου και θορίου που εμφανίζει “γυαλί ζirkονίου”. Η μετάμιξη αυτή αφορά ζirkόνια που είναι πολύ πλούσια σε ουράνιο το οποίο συνεπάγεται με καταστροφή λόγω εσωτερικής ραδιενεργούς ακτινοβολίας (radiation damage). Προκαλείται έτσι καταστροφή στο κρυσταλλικό πλέγμα του ορυκτού με τον κίνδυνο ανακρίβειας στον υπολογισμό των ηλικιών. Τα δεδομένα μολύβδου είναι διορθωμένα σύμφωνα με το μοντέλο των Stacey and Kramers (1975) και έπειτα για IMF (instrumental mass fractionation).



Εικόνα 7.13. Διάγραμμα Wetherill, discordia n=18 IsoplotR για τον γρανίτη Wortham.

Στην Εικ. 7.13 προβάλλονται όλες οι αναλύσεις $n=18$. Είναι φανερή η απόκλιση των αναλύσεων με αναγραφές 1 και 2 από την γραμμή discordia εξ ου και η πολύ μεγάλη τιμή του MSWD.

	A	t.75	s[t.75]	t.68	s[t.68]	t.76	s[t.76]	t.conc	s[t.conc]
1	12.1	1511.1	11.9	1721	22.8	1226.13	2.36	1240.06	3.25
2	9.1	1598.9	12.6	1611.5	20.5	1582.1	11.4	1589.29	9.95
3	14.1	1399	14.8	1260.7	21.9	1617.28	6.89	1595.38	5.41
4	3.1	1464.1	13	1350.2	19.4	1629.7	10.6	1576.52	8.94
5	10.1	1738.5	14.1	1750.5	22.7	1720.7	15.4	1732.5	12.7
6	4.1	1606.8	11.1	1520.5	18	1720.83	5.7	1707.26	4.98
7	7.1	1649.5	18.8	1591.4	31.4	1725.5	10.5	1712.39	9.42
8	6.1	1837.8	12.4	1929.8	22.7	1732.28	9.72	1768.14	9.2
9	16.1	1699.5	13.7	1671.4	20.2	1732.3	17.2	1707.6	13.3
10	15.1	2302	15.3	2981.3	39.1	1743.83	6.6	1816.6	10
11	11.1	1830.3	12.2	1891.5	22.1	1761.74	8.96	1780.68	8.54
12	1.1	1803.6	20.4	1833.5	22.7	1765.6	35.6	1814.4	18.7
13	2.1	1824.6	13.5	1857.7	22.1	1787.6	14.8	1809	12.2
14	9.2	1497	140	1292.4	25.4	1799	322	1293.4	25.5
15	1.2	1992.8	20.2	2159.8	39.8	1823.5	14.9	1872.2	14.9
16	8.1	2445.3	17.1	3243.8	45.9	1833.41	7.43	1912.6	11.8
17	13.1	2135	18.5	2487.9	41.9	1835.67	7.06	1840.47	9.3
18	5.1	2193	14.6	2549	28.6	1872.3	16.2	2054.6	13.7

Εικόνα 7.14. Πίνακας “ages” IsoplotR για γρανίτη Wortham , στήλη A: κωδικός αριθμός κρυστάλλου. σημείο στον κρύσταλλο.

Στην εργασία λαμβάνονται υπόψη οι ηλικίες των $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ για την παρατήρηση των επιμέρους αναλύσεων, δεν αναφέρεται ο λόγος αλλά εκτιμάται πως αφορά την μεγαλύτερη ακρίβεια της t.76 για Προκάμβρια ζirkόνια. Το ζirkόνιο με αναγραφή 1 στις Εικ. 7.13 και 7.14 αντιστοιχεί στον κρύσταλλο 12.1 στα αρχικά δεδομένα. Η ηλικία που δίνει είναι η μικρότερη στο σύνολο των δεδομένων με απόκλιση των ηλικιών t.75 και t.68 (Εικ. 7.14) που το μετατοπίζει πάνω από την concordia (Εικ. 7.13).



Εικόνα 7.15. Κρύσταλλος 12 με αναγραφή του σημείου ανάλυσης 12.1. Αριστερά εικόνα στερεοσκόπιου, δεξιά καθοδοφωταύγειας.

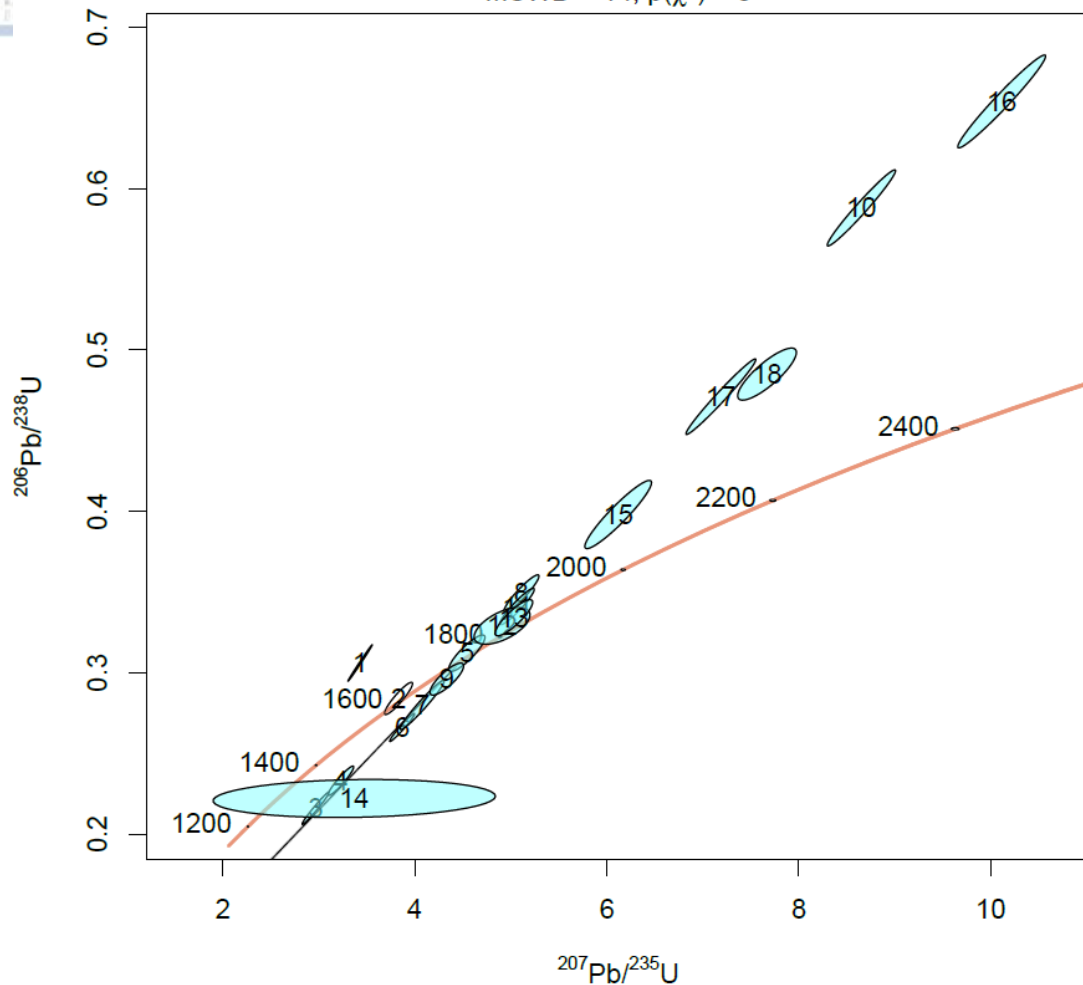
Ο κρύσταλλος αυτός 12.1 στην Εικ. 7.15 έχει την υψηλότερη περιεκτικότητα σε ουράνιο, χαρακτηρίζεται ως μεταμικτικός και “damaged”, λόγω της εσωτερικής ραδιενέργειας που καταστρέφει το κρύσταλλο αφήνοντας άμορφες περιοχές και ρωγμές. Για αυτό το λόγο αφαιρείται από την διασπορά των δεδομένων.



Εικόνα 7.16. Κρύσταλλος 9 με αναγραφές των δύο σημείων ανάλυσης.

Στην Εικ. 7.16 φαίνεται ο κρύσταλλος με αναγραφές 2 και 14 στα δεδομένα του IsoplotR (Εικ. 7.14). Η ανάλυση στο σημείο 9.1 προβάλλεται πολύ κοντά στην καμπύλη συμφωνίας 1582.1 ± 11.4 Ma (1583 ± 11 Ma στα αρχικά δεδομένα) ενώ η ανάλυση 14 στο σημείο 9.2 έχει πολύ υψηλή ποσότητα κοινού μολύβδου (63% $^{206}\text{Pb}_c$) με προβολή κοντά στην Discordia στα 1799 ± 322 Ma (1800 ± 322 Ma στα αρχικά δεδομένα). Σε αυτή τη θέση η υψηλή ποσότητα κοινού μολύβδου 63% και η εμφάνιση 30 % ασυμφωνίας σύμφωνα με τα αρχικά δεδομένα οδηγούν στο συμπέρασμα ότι έχει υποστεί απώλεια μολύβδου. Παρά την απώλεια μολύβδου όμως ο πυρήνας παραμένει παλαιότερος από τη περιφέρεια και μάλιστα κοντά στις υπόλοιπες αναλύσεις ~ 1750 Ma. Τα συμπεράσματα στα οποία έχουν καταλήξει αφορούν είτε την περιφέρεια να είναι ηλικίας των γρανιτών Hiltaba (1575-1590 Ma) διεισδύσεων στον κρατονικό όγκο Gawler επίσης στην περιοχή της Νότιας Αυστραλίας (SA 2020), είτε ότι η νεότερη ηλικία αποδίδεται σε διαφορετική, μη πρόσφατη απώλεια μολύβδου.

lower intercept = $325.0 \pm 14.1 \mid 30.2 \mid 113.2$ Ma (n=16)
upper intercept = $1728.47 \pm 3.11 \mid 6.68 \mid 25.04$ Ma
MSWD = 14, $p(\chi^2) = 0$

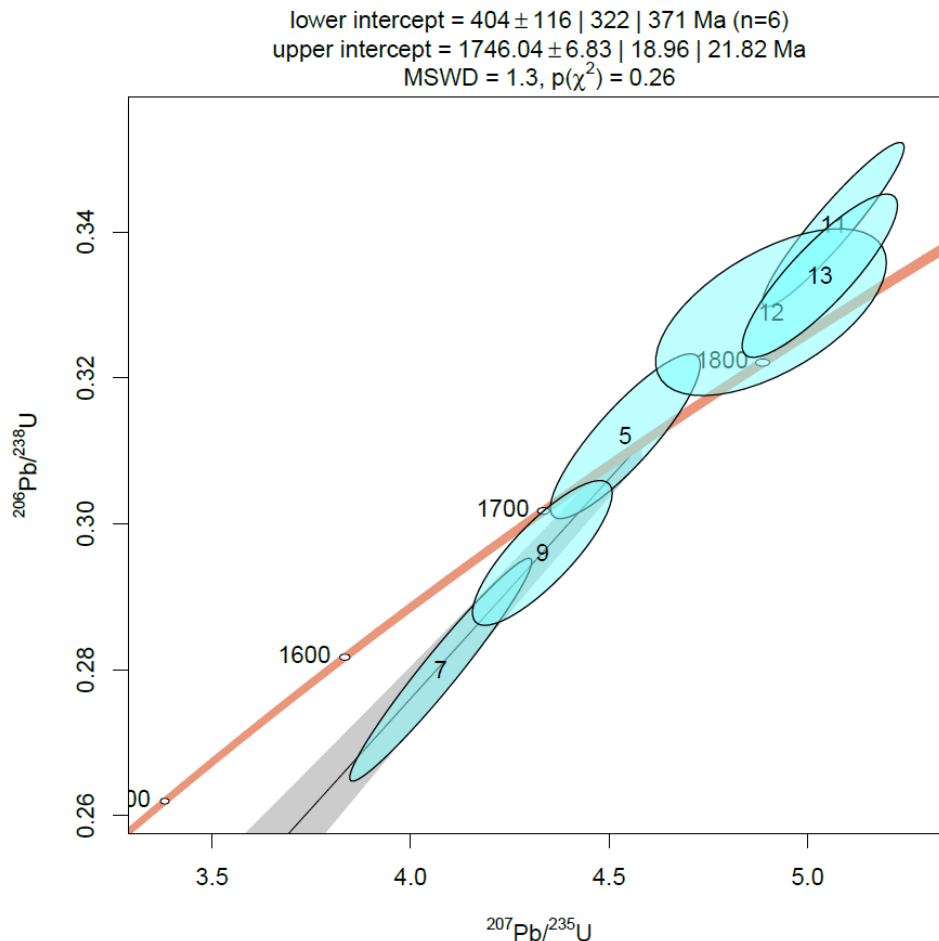


Εικόνα 7.17. Διάγραμμα Wetherill, discordia n=16 IsoplotR για τον γρανίτη Wortham με αφαίρεση των αναλύσεων 1 και 2 (κενές ελλείψεις).

Στην Εικ. 7.17 προβάλλονται 16 από τις 18 αναλύσεις με αφαίρεση των 1 και 2 που έχει επιλεγθεί να εμφανίζονται ως κενές ελλείψεις. Δίνεται ηλικία κρυστάλλωσης στο ανώτερο σημείο 1728.47 ± 3.11 Ma (1731 ± 27 Ma στα αρχικά) και ηλικία μεταμόρφωσης 325 ± 14.1 Ma (341 ± 120 Ma στα αρχικά).

Η εικόνα αυτής της discordia εκφράζει την απώλεια ουρανίου όπως περιεγράφηκε στις περιπτώσεις εμφάνισης των δεδομένων στο διάγραμμα. Η προβολή των σημείων της discordia πάνω από την καμπύλη συμφωνίας ενδείκνυται για απώλεια ουρανίου που έλαβε χώρα κατά τη μεταμόρφωση, που χρονολογείται στο χαμηλότερο σημείο. Σε τέτοια ζιρκόνια πλούσια σε ουράνιο που έχουν καταστραφεί από την ραδιενεργό ακτινοβολία είναι πιθανή τέτοια απώλεια ουρανίου χωρίς να αποκλείει κάποια απώλεια μολύβδου. Υπάρχει μέθοδος που μπορεί να διορθώσει τη καταστροφή στη δομή του

κρυστάλλου (Mattinson 2005 από Jagodzinski & McAvaney 2017). Προτείνει ανόπτηση των κρυστάλλων σε υψηλή θερμοκρασία που φτάνει στους 800-1000°C για 48 ώρες. Αυτή η διαδικασία προηγείται της μερικής διάλυσης σε οξύ σε προοδευτικά υψηλότερες θερμοκρασίες. Τακτική που πιστεύεται ότι έχει μεγαλύτερη χρήση στη μέθοδο TIMS.



Εικόνα 7.18. Τελικό διάγραμμα Wetherill, discordia n=6 IsoplotR για τον γρανίτη Wortham.

Οι αναλύσεις στα αρχικά δεδομένα είναι ασύμφωνες σε ποσοστό >10% έτσι επιλέχθηκε να προβληθούν οι αναλύσεις με ποσοστό 10% < ασύμφωνες. Αυτές στο IsoplotR αφορούν τις 5,7,9,11,12 και 13 που είναι πιο κοντινές και σφιχτές στην discordia αλλά και κοντά στην καμπύλη συμφωνίας (Εικ. 7.18). Αυτή η προβολή των n=6 αναλύσεων δίνει ηλικία στο υψηλότερο σημείο 1746.04 ± 6.83 Ma (1747 ± 13 Ma στα αρχικά), ηλικία στο χαμηλότερο σημείο 404 ± 116 Ma (405 ± 220 Ma στα αρχικά) MSWD=1.3 (1.6 στα αρχικά). Το ενδιαφέρον των ερευνητών συγκεντρώνεται στην χρονολόγηση κρυστάλλωσης του γρανίτη με την ηλικία 1747 ± 13 Ma να εκτιμάται ως η πιο αποδεκτή.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία εξετάζονται οι τρόποι χρονολόγησης πετρωμάτων με τη μέθοδο ουρανίου-μολύβδου (U-Pb). Η εργασία ειδικότερα πραγματεύεται τη μελέτη του μαγματικού ζirkονίου σε πυριγενή πετρώματα για την εύρεση της ηλικίας. Αρχικά, παρουσιάζονται οι λόγοι για τους οποίους το ζirkόνιο αποτελεί το καταλληλότερο ορυκτό για την χρονολόγηση αυτή, με αναφορά στις ιδιότητες του και το είδος πετρωμάτων στα οποία βρίσκεται, και που ενδείκνυνται για τη μέθοδο U-Pb. Στη συνέχεια, περιγράφονται οι διαδικασίες που ακολουθούνται στο ύπαιθρο, όσον αφορά τη δειγματοληψία και στο εργαστήριο με τις επιμέρους μεθόδους διαχωρισμού των ορυκτών. Η περιγραφή της εργαστηριακής έρευνας περιλαμβάνει τη διαδικασία διαχωρισμού των ζirkονίων από τα υπόλοιπα ορυκτά του πετρώματος και την επιλογή των κατάλληλων κρυστάλλων για χρονολόγηση με βάση εικόνες καθοδοφωταύγειας. Ακολουθεί περιγραφή των βασικών στοιχείων της μεθόδου U-Pb που αφορούν τη ραδιενεργό διάσπαση του ουρανίου και την κατασκευή των διαγραμμάτων ισόχρονης. Περιγράφονται οι πιο συχνές σε χρήση μέθοδοι φασματομετρίας μάζας για την ανάλυση των ζirkονίων και συγκρίνονται ανάλογα με τον σκοπό της ανάλυσης. Αναλύεται η θεωρητική βάση της επεξεργασίας των δεδομένων για τη διόρθωση Pb και βαθμονόμηση U-Pb. Τέλος, παρουσιάζονται δημοσιευμένα δεδομένα αναλύσεων με προβολές στα διαγράμματα ισόχρονης και χρήση εφαρμογών του IsoplotR για την γεωλογική ερμηνεία τους.

ABSTRACT

U-Pb geochronology principles, used in dating rocks, are examined and the study of magmatic zircons in igneous rocks is particularly discussed. Firstly, the properties that make zircons suitable for this dating method are presented along with the type of rocks that are indicated for the U-Pb method. Following this is the description of the procedures taking place in the field, as for rock sampling, and in the laboratory, as for separating zircons from the other minerals. Lab work includes the selection of high quality, suitable zircon grains using cathodoluminescence (CL) images. The basic principles of the uranium radioactive decay, the isochron diagrams construction and mass spectrometry are described. The most used analytical methods are compared according to the subject of the research. It attempts to approach the data reduction techniques regarding the Pb correction and U-Pb calibration. Lastly, published data are presented on isochron diagrams, in IsoplotR software, for their geological interpretation.



- Bernet, M., January 2014. Sampling for fission-track analysis, version 2.1. *University Joseph Fourier Grenoble, France*, 8p.
- Finch, R. J. & Hanchar, J. M., 2003. Structure and chemistry of zircon and zircon-group minerals. Chapter 1 in *Zircon, Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, editors Hanchar, J. & Hoskin, P., **53**, 1-26.
- Hassanpour, S., 2013. The alteration, mineralogy and geochronology (SHRIMP U–Pb and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$) of copper-bearing Anjerd skarn, north of the Shayvar Mountain, NW Iran. *International Journal of Earth Sciences*, **102**, 687 – 699.
- Hoskin, P. & Schaltegger, U., 2003. The composition of zircon and igneous and metamorphic petrogenesis. Chapter 2 in *Zircon, Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, editors Hanchar, J. & Hoskin, P., **53**, 27 - 62.
- Ireland, T. R., Clement, S., Compston, W., Foster, J., Holden, P., Jenkins, B., Lanc, P., Schram, N. & Williams, I. S., 2008. Development of SHRIMP. *Australian Journal of Earth Sciences*, **55**, 937 – 954.
- Ireland, T. R & Williams, I. S., 2003. Considerations in zircon geochronology by SIMS. Chapter 8 in *Zircon, Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, editors Hanchar, J. & Hoskin, P., **53**, 215 - 242.
- IUPAC, 1991. Recommendations for nomenclature and symbolism for mass spectroscopy (including an appendix of terms used in Vacuum technology). *Pure & Applied Chemistry*, **63**, 1541-1566.
- Jagodzinski, E. A. & McAvaney, S. O., 2017. SHRIMP U-Pb geochronology data for northern Eyre Peninsula. *Government of South Australia. Department of the Premier and Cabinet. Report Book, 2016/00001*. 84p.
- Ludwig, K. R., 2003. Isoplot/Ex Version 3.00: a geochronological toolkit for Microsoft Excel. *Berkeley, Geochronology Center*.

- Nasdala, L., Zhang, M., Kempe, U., Panczer, G., Gaft, M., Andrut, M. & Plotze, M., 2003. Spectroscopic methods applied to zircon. Chapter 15 in *Zircon, Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, editors Hanchar, J. & Hoskin, P., **53**, 427 - 468.
- Poli, G., Christofides, G., Koroneos, A., Soldatos, T., Perugini, D., Langone, A., 2009. Early triassic granitic magmatism – arnea and kerkini granitic complexes – in the vertiskos unit (serbo-macedonian massif, north-eastern Greece) and its significance in the geodynamic evolution of the area. *Acta Vulcanologica*, **21**, 47-70.
- Rainaud, C. C. L., 2005. Contributions to the geochronology and geological evolution of the Central African Copperbelt., *PhD Thesis, Johannesburg*, 220p.
- Reiners, P., Carlson, R., Renne, P., Cooper, K., Granger, D., McLean, N. & Schoene, B., 2017, Geochronology and Thermochronology. *Editors John Wiley & Sons*, 480p.
- Resende, R., Saenz, C., Pereira, L. & Dantas, E., 2019. The effect of chemical and physical imperfections in zircon grains in influencing the U-Pb age analyses: Insights from zircon fission track etching. *Lithos*, **346-347**, Article 105138, 19p.
- Rollinson, H., 1993. Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. *PhD Thesis, Longman, London*, 352p.
- Schaltegger, U., Schmitt, A. K. & Horstwood M. S. A., 2015. U–Th–Pb zircon geochronology by ID-TIMS, SIMS, and laser ablation ICP-MS: Recipes, interpretations, and opportunities. *Chemical Geology*, **402**, 89-110.
- Spencer, C., Kirkland, C. & Taylor, R., 2016. Strategies towards statistically robust interpretations of in situ U-Pb zircon geochronology. *Geoscience Frontiers*, **7**, 581-589.
- Stacey, J. S. & Kramers J. D., 1975. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. *Earth and Planetary Science Letters*, **26**, 207-221.
- Tera, F. & Wasserburg, G., 1972. U-Th-Pb systematics in three Apollo 14 basalts and the problem of initial Pb in lunar rocks. *Earth and Planetary Science Letters* **14**, 281-304.

Thomas, J., Bodnar, R., Shimizu, N. & Chesner, C., 2003. Melt Inclusions in Zircon. Chapter 3 in *Zircon, Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, editors Hanchar, J. & Hoskin, P., 53, 63-88.

Turpaud, P., 2006. Characterization of igneous terranes by zircon dating: implications for UHP occurrences and suture identification in the Central Rhodope, northern Greece. *PhD Thesis, Mainz*, 124p.

Vermeesch, P., 2018. IsoplotR: A free and open toolbox for geochronology. *Geoscience Frontiers*, **9**, 1479-1493.

Wetherill, G.W., 1956. Discordant uranium-lead ages. *Transactions – American Geophysical Union*, **37**, 320-326.

White, W. M., 2014. Isotope Geochemistry. *Editors John Wiley & Sons*, 496p.

Zachariadis, P., 2007. Ophiolites of the eastern Vardar Zone, N. Greece. *PhD Thesis, Mainz*, 221p.

Ελληνική Βιβλιογραφία

Δρακούλης Α., 2019. Πετρολογική και γεωχημική μελέτη του πλουτωνίτη του Παπίκιου όρους. *Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., Αριθμός Παραρτήματος Επιστημονικής Επετηρίδας Τμήματος Γεωλογίας Νο 190*, σ.308.

Θεοδωρίδης, Γ., Σηρούση, Σ., Ζαχαριάδης, Γ., Ζώτου, Α. Σ. & Σαμανίδου, Β., 2015. Βιοαναλυτική Χημεία. *Ελληνικά Ακαδημαϊκά Ηλεκτρονικά συγγράμματα και Βοηθήματα Kallipos*. σ.255.

Θεοδωρίκας, Σ., 2013. Ορυκτολογία-Πετρολογία, *Εκδόσεις Γραφικές Τέχνες "Μέλισσα" 4^η έκδοση*. Θεσσαλονίκη. σ.928.

Κορωνάιος, Α., 1991. Ορυκτολογία, πετρολογία και γεωχημεία του πλουτωνίτη του ανατ. Βαρνούντα (ΒΔ. Μακεδονία). *Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., Αριθμός Παραρτήματος Επιστημονικής Επετηρίδας Τμήματος Γεωλογίας Νο 13*, σ.473.

Σκλαβούνος, Σ., Καντηράνης, Ν. & Παπαδοπούλου Α., 2011. Εργαστηριακές μέθοδοι έρευνας ορυκτών. *Τμήμα εκδόσεων ΑΠΘ*. Θεσσαλονίκη. σ.97.



ΔΙΑΔΙΚΤΥΑΚΕΣ ΠΗΓΕΣ (ανακτήθηκαν την 15-07-2020)

Australian National University, Research school of earth sciences ANU college of Science (ANU), 2017.

<http://shrimp.anu.edu.au/shrimp.php>

Geochron, Data Reduction and Upload Software (Geochron), 2020.

<https://www.geochron.org/submitdata>

Government of South Australia. Department of energy and mining (SA), 2020.

http://www.energymining.sa.gov.au/minerals/geoscience/geology/gawler_craton

Montana State University, Montana Nanotechnology Facility (MNF), 2020.

https://serc.carleton.edu/msu_nanotech/methods/SIMS.html

Online software package IsoplotR, 2020.

<https://www.ucl.ac.uk/~ucfbpve/isoplotr/>

Stanford, school of earth, energy & environmental sciences, SHRIMP-RG lab. (Stanford), 2019.

<https://shrimprg.stanford.edu/>

VSEGEI's (BCEΓEИ) Centre of Isotopic Research (CIR), 2020.

<https://vsegei.ru/en/activity/labanalytics/cir/>

Δικτυογραφία εικόνων

Εικ. 3.7: Honesty and Faith, Hardware products Co., Ltd, 2015.

<https://www.meshsieve.com/testsieve/laboratory-sieve.html>

Εικ. 3.8: LavaL Lab Inc., 2018.

<https://lavallab.com/products/sieve-shaker-sifter-test-sieve/microprocessor-vibratory-sieve-shaker/>