

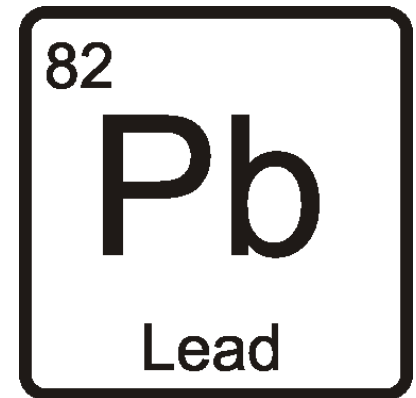


Institute of Geology of the CAS, v. v. i.



# Izotopová geochemie – izotopy Pb

doc. RNDr. Lukáš Krmíček, Ph.D.  
[l.krmicek@gmail.com](mailto:l.krmicek@gmail.com)



# Olovo



Nejběžnějším minerálem je sulfid olovnatý – galenit ( $\text{PbS}$ )

# Olovo

- Olovo – chemická značka Pb (lat. *Plumbum*) je nízkotavitelný (327 °C), měkký, velmi těžký, toxický kov.
- Ve sloučeninách:  $Pb^{2+}$  a  $Pb^{4+}$



Periodic Table of the Elements

1 H Hydrogen 1.008																	2 He Helium 4.003		
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012											5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.007	8 O Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180		
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.305											13 Al Aluminum 26.982	14 Si Silicon 28.086	15 P Phosphorus 30.974	16 S Sulfur 32.066	17 Cl Chlorine 35.453	18 Ar Argon 39.948		
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.631	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.972	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 84.798		
37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.95	43 Tc Technetium 98.907	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.906	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.411	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.6	53 I Iodine 126.904	54 Xe Xenon 131.294		
55 Cs Cesium 132.905	56 Ba Barium 137.328	57-71 Lanthanides	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.217	78 Pt Platinum 195.085	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.592	81 Tl Thallium 204.384	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.980	84 Po Polonium [209]	85 At Astatine [210]	86 Rn Radon [222]		
87 Fr Francium [223]	88 Ra Radium 226.025	89-103 Actinides	104 Rf Rutherfordium [261]	105 Db Dubnium [262]	106 Sg Seaborgium [266]	107 Bh Bohrium [264]	108 Hs Hassium [269]	109 Mt Meitnerium [268]	110 Ds Darmstadtium [269]	111 Rg Roentgenium [272]	112 Cn Copernicium [277]	113 Nh Nihonium [284]	114 Fl Flerovium [289]	115 Mc Moscovium [288]	116 Lv Livermorium [293]	117 Ts Tennessine [294]	118 Og Oganesson [294]		
57 La Lanthanum 138.905	58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.908	60 Nd Neodymium 144.242	61 Pm Promethium 144.913	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.925	66 Dy Dysprosium 162.500	67 Ho Holmium 164.930	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.934	70 Yb Ytterbium 173.055	71 Lu Lutetium 174.967					
89 Ac Actinium 227.028	90 Th Thorium 232.038	91 Pa Protactinium 231.036	92 U Uranium 238.029	93 Np Neptunium 237.048	94 Pu Plutonium 244.064	95 Am Americium 243.061	96 Cm Curium 247.070	97 Bk Berkelium 247.070	98 Cf Californium 251.080	99 Es Einsteinium [254]	100 Fm Fermium 257.095	101 Md Mendelevium 258.1	102 No Nobelium 259.101	103 Lr Lawrencium [262]					
Alkali Metal		Alkaline Earth		Transition Metal		Basic Metal		Semimetal		Nonmetal		Halogen		Noble Gas		Lanthanide		Actinide	

# Olovo

- Pb známé již od starověku (3. tisíciletí př. n. l.). Není znám konkrétní objevitel.
- Ryzí olovo se v přírodě vyskytuje vzácně. Olovo je převážně vázáno ve sloučeninách: **galenit** ( $\text{PbS}$ ), **cerusit** ( $\text{PbCO}_3$ ), **anglesit** ( $\text{PbSO}_4$ ).



Anglesit



Cerussit

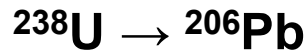


# Olovo

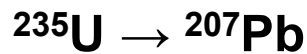
- Radiogenní izotopy olova vznikají jako finální produkt radioaktivního rozpadu uranu a thoria, což je proces produkující tepelnou energii, díky které může probíhat například desková tektonika, a je tedy obrazně řečeno hnacím motorem planety Země.
- V geologii se izotopy Pb hojně užívají jednak k datování minerálů a hornin, jednak k petrogenetickým studiím.
- Olovo ( $_{82}\text{Pb}$ ) vyskytující se v přírodě se skládá ze čtyř stabilních izotopů:
  - $^{204}\text{Pb}$  (1,4 %) je **neradiogenní**,
  - $^{206}\text{Pb}$  (24,1 %) vzniklo jako finální produkt rozpadu uranu  $^{238}\text{U}$ ,
  - $^{207}\text{Pb}$  (22,1 %) vzniklo jako finální produkt rozpadu uranu  $^{235}\text{U}$ ,
  - $^{208}\text{Pb}$  (52,4 %) vzniklo jako finální produkt rozpadu thoria  $^{232}\text{Th}$ .

# Olovo

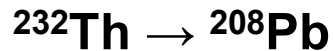
- Pb rozpadové řady:



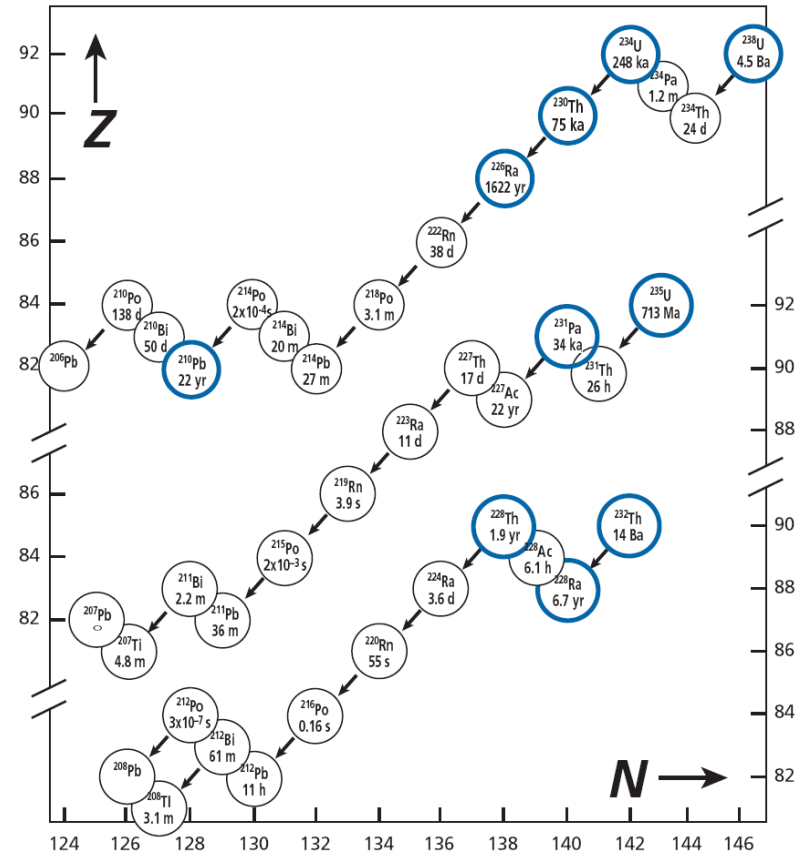
(uran-radiová řada;  $T_{1/2} = 4,47$   
Ga)



(aktiniová řada;  $T_{1/2} = 710$  Ma)



(thoriová rozpadová řada;  $T_{1/2} =$   
13,9 Ga)



Recentní poměr  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U} = 137,8$ ;  
mezi těmito izotopy nedochází k  
izotopové frakcionaci.



# Olovo

- Pro modelování různých geologických procesů se používají nejčastěji poměry radiogenních izotopů ku izotopu neradiogennímu.
- Během frakcionace se poměry izotopů olova již nemění díky zanedbatelnému rozdílu hmotností jednotlivých izotopů.
- Díky unikátní schopnosti izotopů olova zachovávat stejné poměry jak v původním zdroji, tak i po frakcionaci, je Pb-izotopová geochemie nepostradatelnou metodou jednak při studiu zdrojových rezervoárů magmatu, jednak při zkoumání toho, zda mohlo být magma ovlivněno interakcí s taveninou pocházející z jiného zdroje, který nese odlišnou izotopovou signaturu.

# Postup chemické separace Pb

## Trennungsgänge

### Blei-Trennung:

- Säulen (ca. 7 ml-Volumen) mit Milli-Q-Wasser spülen
- mit Bio-Rad-Harz (AG 1-X 8; 100-200 mesh) bis zur „breiten Stelle“ der Säule füllen

### Reinigung:

- 1x Säule mit 6N HCl voll füllen
- 1x Säule halb mit H<sub>2</sub>O füllen

### Konditionierung:

- 1x Säule halb mit 2N HCl füllen

### Probenaufgabe:

- Aufnehmen der Probe in ca. 0,5ml 2N HCl (während der Reinigungs- und Konditionierungsschritte im Ultraschallbad gelöst)
- Probe mit ca. 1 mL 2N HCl einspülen

### Abtrennung:

- ca. 3-4 mL 0.8N HBr
- ca. 1-2 mL 2N HCl

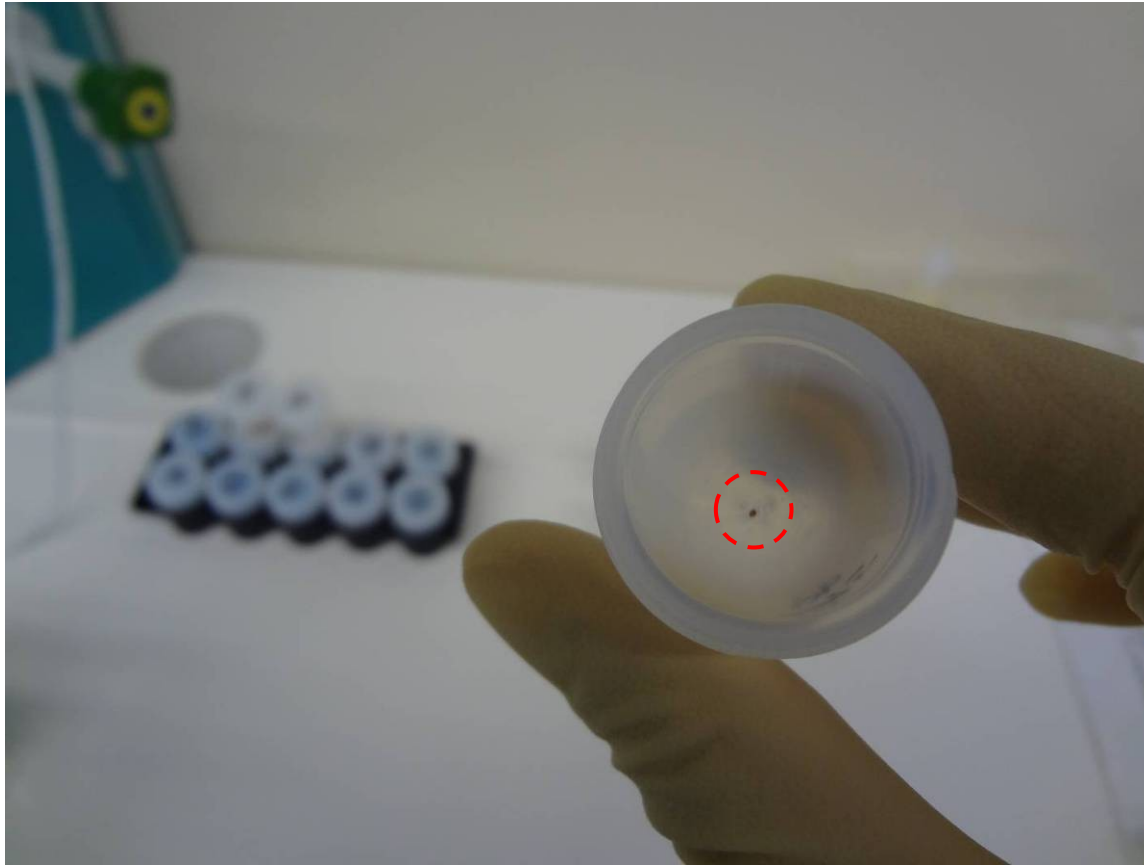
### Eluierung des Bleis:

- Blei mit ca. 3-4 mL 6N HCl abgreifen

→ Zugabe eines Tropfens 0.025 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als „Kleber“



# Výsledek chemické separace Pb



Následně analyzujeme například pomocí hmotové spektrometrie s termální ionizací (TIMS):  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ .

# Olovo – základní literatura

*Earth and Planetary Science Letters*, 26 (1975) 207–221

© Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam – Printed in The Netherlands

## **APPROXIMATION OF TERRESTRIAL LEAD ISOTOPE EVOLUTION BY A TWO-STAGE MODEL**

**J.S. STACEY<sup>1</sup> and J.D. KRAMERS**

*Bernard Price Institute of Geophysical Research,  
University of the Witwatersrand, Johannesburg (South Africa)*

Received December 14, 1974

Revised version received March 11, 1975

# Olovo – základní literatura

*Tectonophysics*, 75 (1981) 135–162

135

Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam — Printed in The Netherlands

## PLUMBOTECTONICS — THE MODEL

R.E. ZARTMAN and B.R. DOE

*U.S. Geological Survey, Denver, Colo. 80225 (U.S.A.)*

(Received October 28, 1980)

### ABSTRACT

Zartman, R.E. and Doe, B.R., 1981. Plumbotectonics — the model. In: R.E. Zartman and S.R. Taylor (Editors), *Evolution of the Upper Mantle*. *Tectonophysics*, 75: 135–162.

Plumbotectonics is an attempt to model the geochemical behaviour of U, Th and Pb, among major terrestrial reservoirs in agreement with observational data. By recycling rock through the orogenic environment, a dynamically communicating upper crust, lower crust, and mantle can produce the required patterns of lead-isotope evolution.

# Olovo – základní literatura

*Ann. Rev. Earth Planet. Sci. 1986. 14 : 493–571*  
*Copyright © 1986 by Annual Reviews Inc. All rights reserved*

## CHEMICAL GEODYNAMICS

*Alan Zindler*

Lamont-Doherty Geological Observatory and Department of Geological  
Sciences, Columbia University, Palisades, New York 10964

*Stan Hart*

Center for Geoalchemy, Department of Earth, Atmospheric, and Planetary  
Sciences, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge,  
Massachusetts 02139

# Olovo – základní literatura



**Geochemistry  
Geophysics  
Geosystems**

**G<sup>3</sup>**

AN ELECTRONIC JOURNAL OF THE EARTH SCIENCES

Published by AGU and the Geochemical Society

*Article*

Volume 6, Number 5

19 May 2005

Q05007, doi:10.1029/2004GC000824

ISSN: 1525-2027

## FOZO, HIMU, and the rest of the mantle zoo

**Andreas Stracke and Albrecht W. Hofmann**

*Max-Planck-Institut für Chemie, Postfach 3060, 55020 Mainz, Germany  
(stracke@mpch-mainz.mpg.de; hofmann@mpch-mainz.mpg.de)*

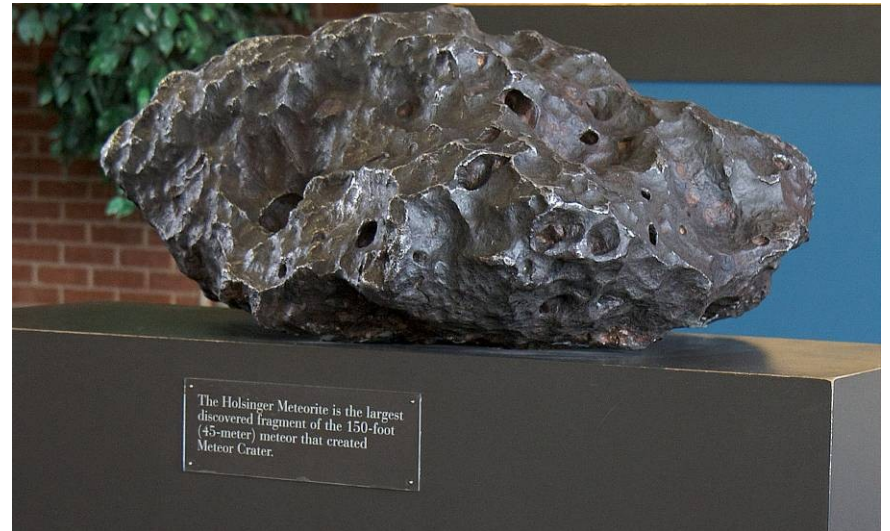
**Stan R. Hart**

*Woods Hole Oceanographic Institution, 266 Woods Hole Road, Woods Hole, Massachusetts 02543, USA  
(shart@whoi.edu)*

[1] The parameter  $\mu$  describes the  $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$  ratio of an Earth reservoir. Mantle domains labeled HIMU (high  $\mu$ ) originally defined reservoirs with highly radiogenic Pb isotope ratios observed in basalts from a select number of ocean islands, St. Helena in the Atlantic Ocean and the Cook-Austral islands in the South Pacific Ocean. While some authors use the term HIMU in this original sense, others refer to HIMU as a widespread component in many mid-ocean ridge and ocean island basalt (MORB and OIB) sources. Here we show that highly radiogenic Pb isotope signatures in MORB and OIB originate from two different sources. In addition to the classical HIMU component observed at St. Helena and the South Pacific (named HIMU in the following), we define a component with slightly less radiogenic Pb but significantly more

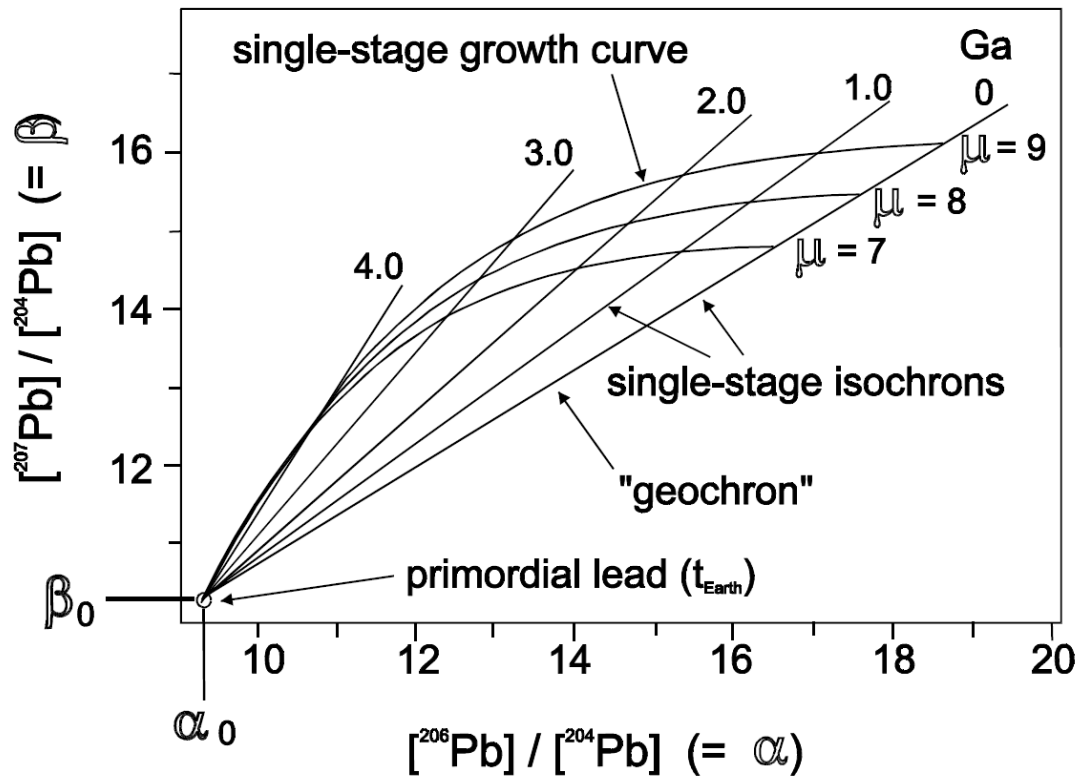
# Stáří Země

- Iniciální (primordiální) izotopické složení olova je odvozeno ze složení meteoritů.
- Nejčastěji jsou používány hodnoty naměřené v troilitu (FeS) z železného meteoritu nalezeného v arizonském kráteru „Canyon Diablo“:  
 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 9,3$   $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 10,3$   $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 29,5$



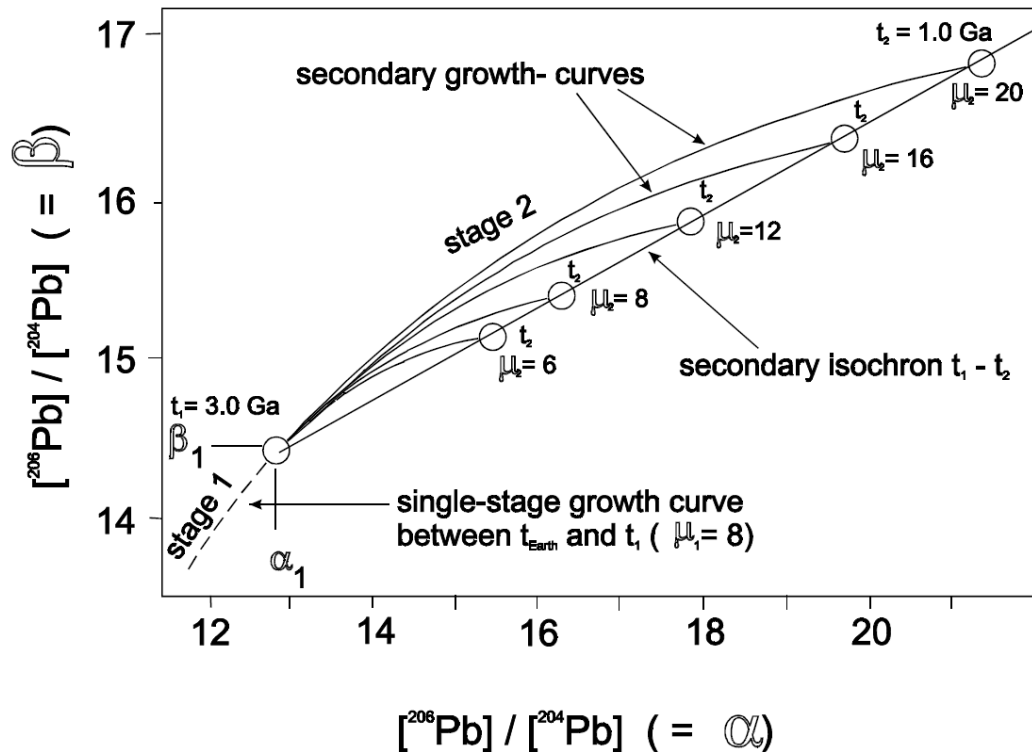
„Holsinger Meteorite“;  
stáří Země je **4,55 Ga** **70 Ma**.

# Izotopový vývoj Pb v zemských rezervoárech



Jednostupňový model izotopového vývoje Pb v zemských rezervoárech s různým složením  $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$  ( $\mu$ ). Od počátku vzniku Země poměr  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  zprvu prudce vzrůstal, ale postupem času jeho nárůst výrazně zvolnil, neboť byl mateřský izotop  $^{235}\text{U}$  časem stále více spotřebováván.

# Izotopový vývoj Pb v zemských rezervoárech



Dvoustupňový model izotopového vývoje Pb v zemských rezervoárech s různým složením  $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$  ( $\mu$ ) - Stacey a Kramers (1975). Olovo, uran a thorium mají větší tendenci zavazovat se do zemské kůry, kde se uran a thorium dále rozpadají, a proto je poměr izotopů olova v korovém materiálu oproti plášti vyšší.



# Izotopový vývoj Pb v zemských rezervoárech

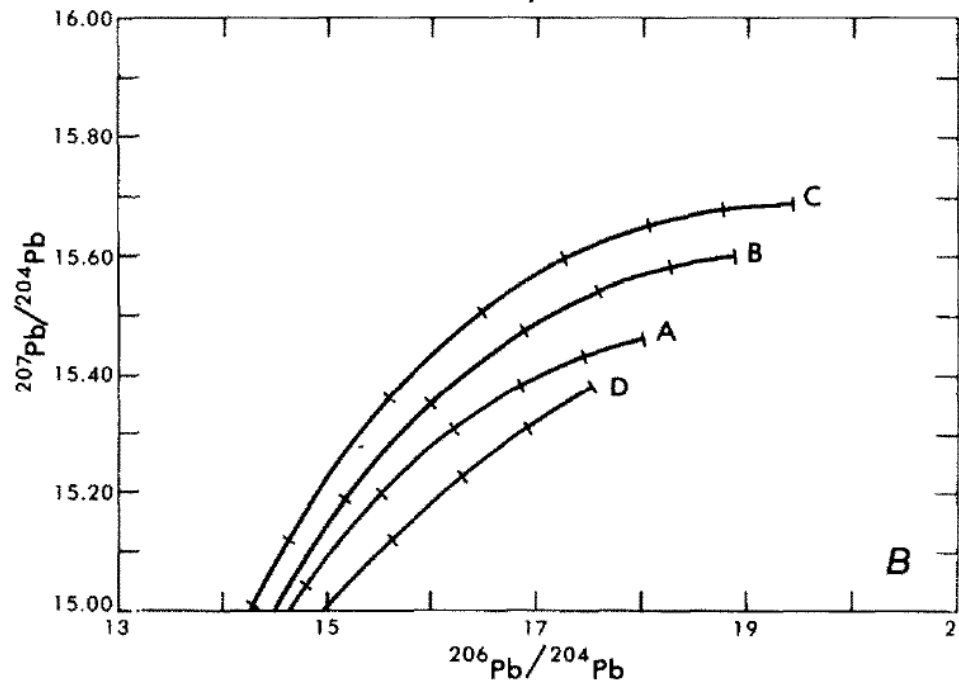
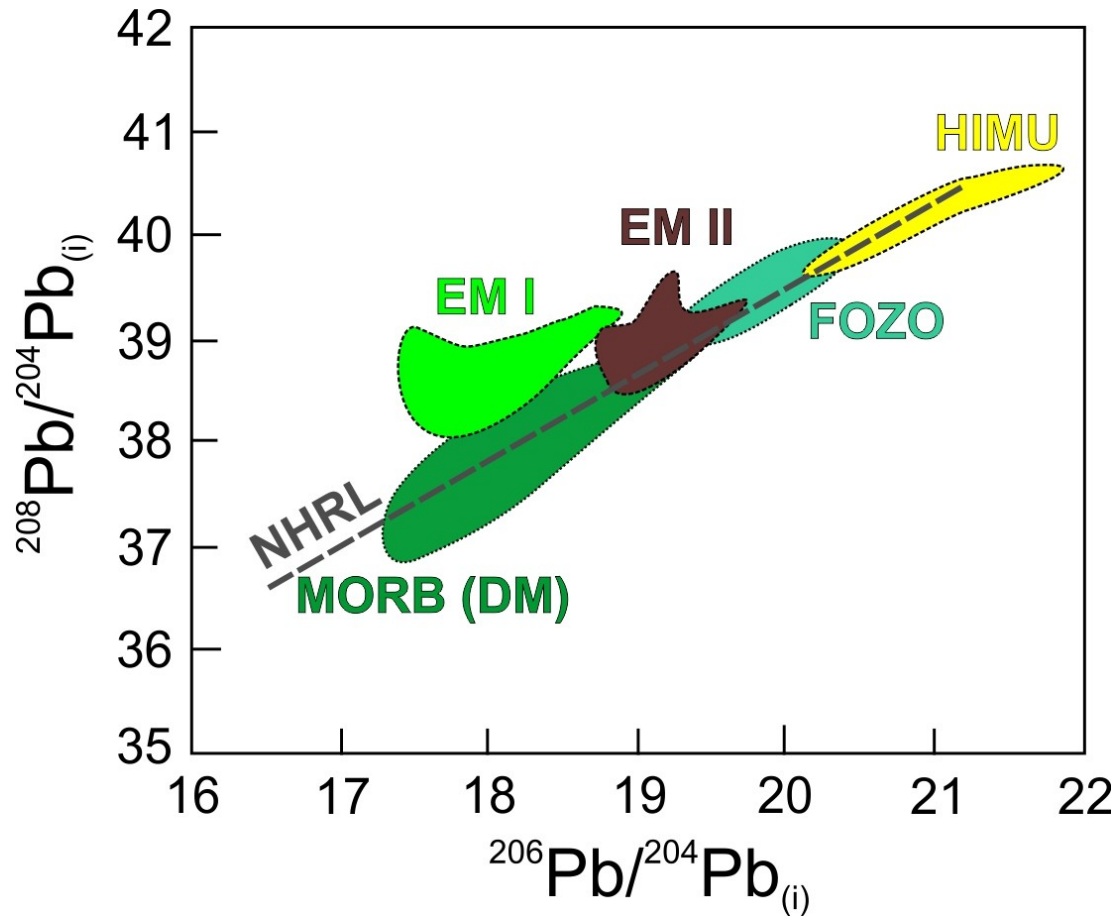


Fig. 5. A, B. Lead-isotope evolution curves generated by the plumbotectonics model (version II) for the mantle (A), orogene (B), upper crust contributed to the orogene (C), and lower crust contributed to the orogene (D). The labelled end points represent the modern isotopic composition for these environments and may be compared with the model representation in Fig. 2. Tick marks along each curve indicate progressively older time in 0.4-b.y. increments.

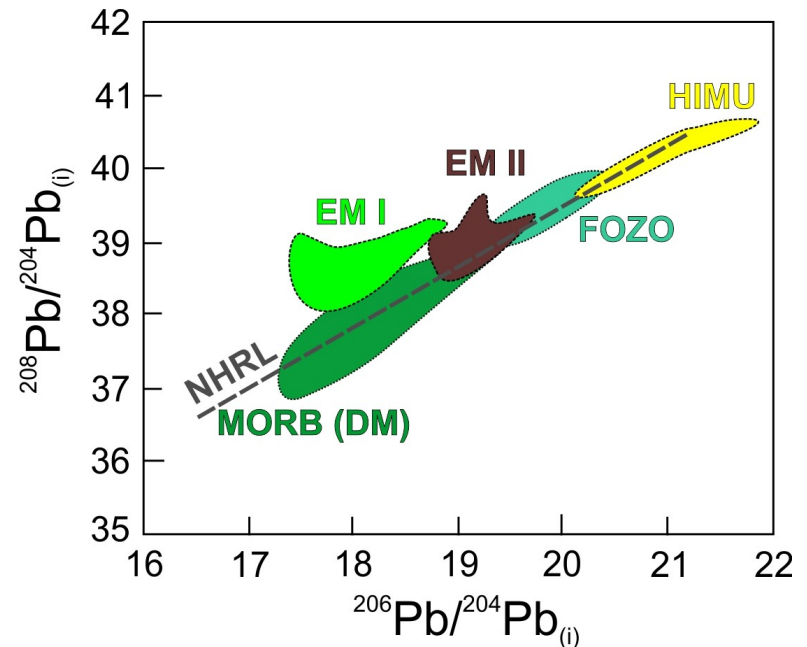
Zartman a Doe (1981)

# Rezervoáry Pb



# Rezervoáry Pb

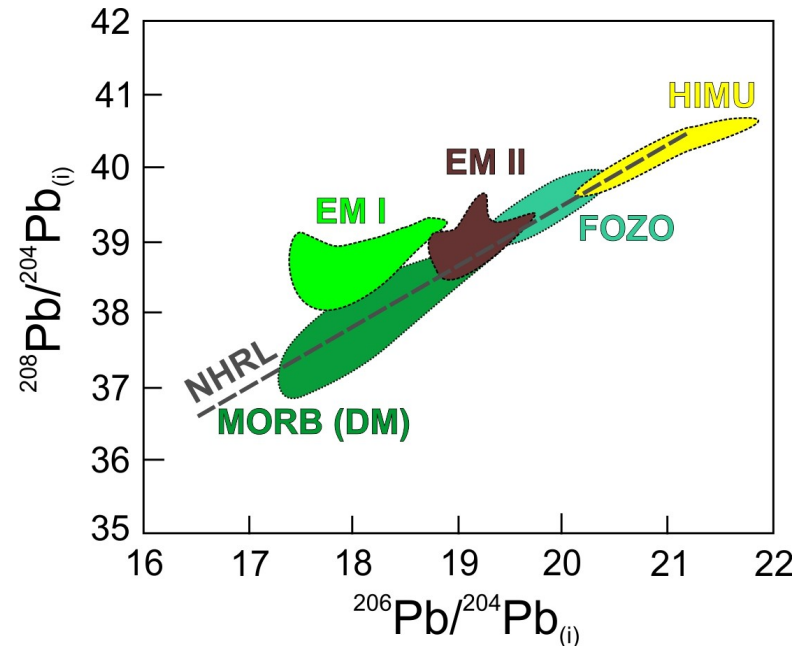
- Astenosférický svrchní plášť je zdrojem tholeiitických bazaltů vznikajících na středooceánských riftech (**MORB**), kde vytvářejí novou oceánskou kůru. Bazalty typu MORB jsou ochuzeny o velké množství nekompatibilních prvků, včetně U, Th a Pb, jejich dominantní zdroj je tedy označován jako ochuzený plášť (**DM**).



**MORB  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \sim 17,5$**

# Rezervoáry Pb

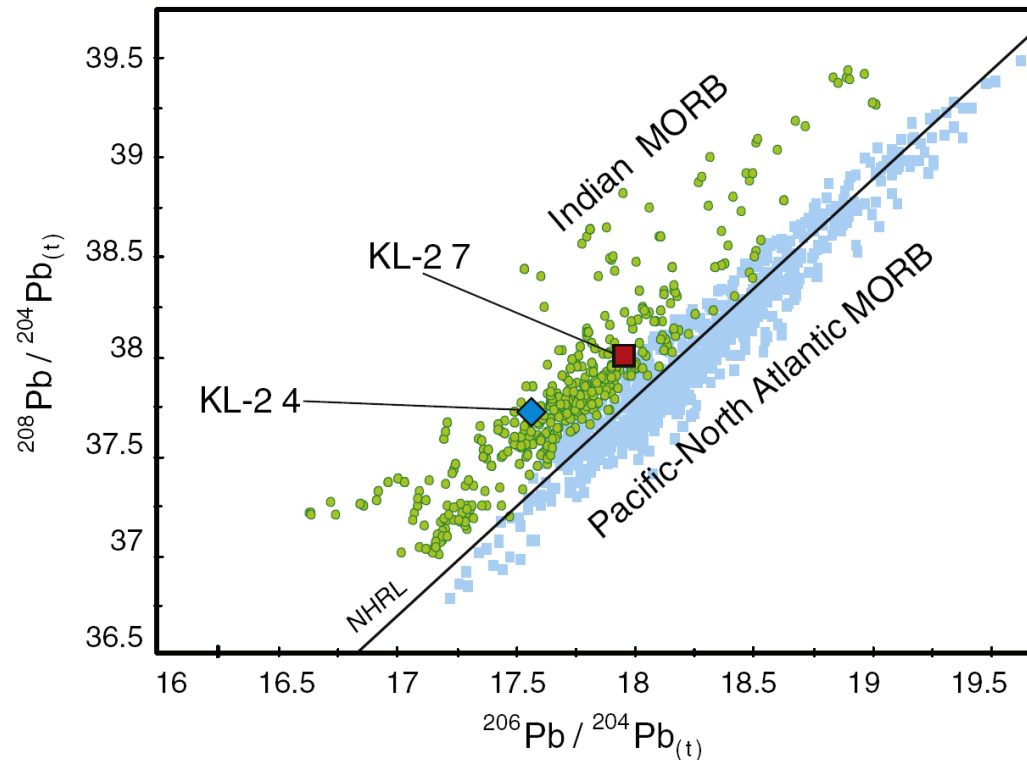
- Obohacený plášťový rezervoár **HIMU** (High  $\mu = ^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ ) se vyznačuje vysokým obsahem radiogenního olova.
- Vysoké hodnoty  $\mu$  bylo dosaženo jednak nabohacením subdukované oceánské kůry o uran z mořské vody, do níž se U dostal ze sedimentů vzniklých zvětráváním U-bohaté svrchní kůry, jednak ochuzením oceánské kůry o stabilní izotopy olova, které na středoocéánských riftech díky hydrotermální aktivitě krystalizuje za vzniku galenitu.



**HIMU  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \sim 21$**

**MORB + HIMU = NHRL**

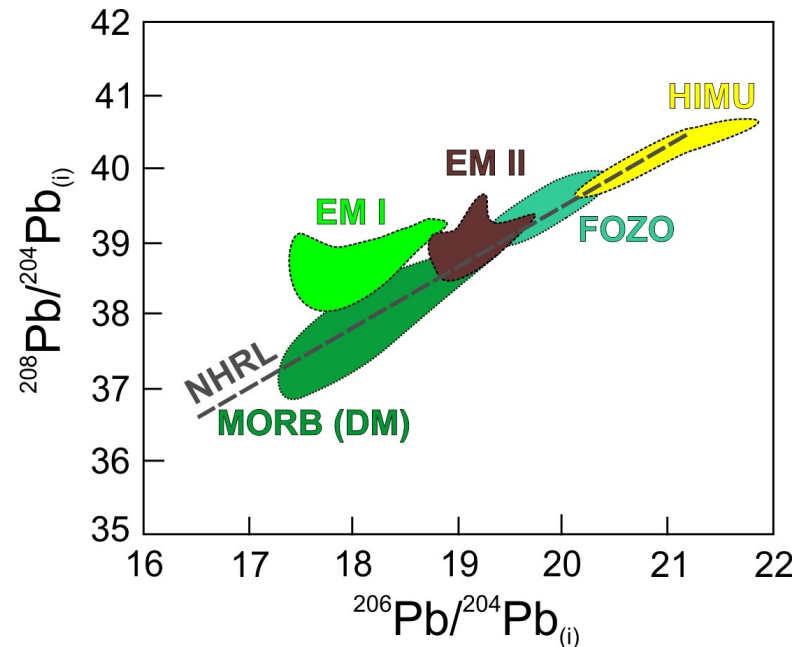
# Rezervoáry Pb



Na jižní polokouli byla objevena izotopová anomálie, která je označována zkratkou **DUPAL**, vycházející z příjmení autorů, kteří ji poprvé identifikovali (Dupre a Allègre, 1983)

# Rezervoáry Pb

- Obohacený plášť (**EM**) může být dvojího typu – jednak obohacený díky hlubinným mineralizovaným fluidům či recyklací materiálu spodní kůry (**EM I**), jednak díky přínosu svrchnokorových sedimentů v důsledku subdukce, popřípadě mísením pláště se subkontinentální litosférou (**EM II**).

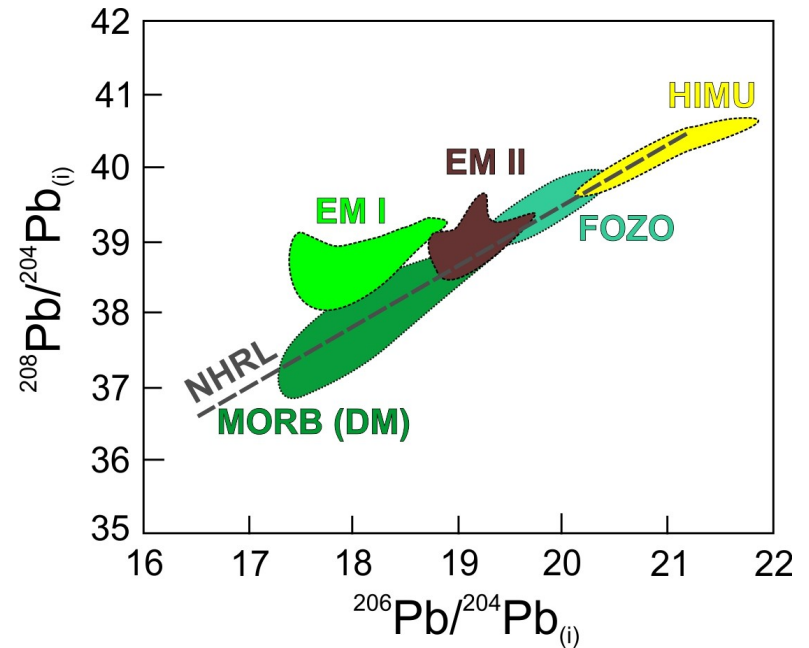


**EM I  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \sim 18$**

**EM II  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \sim 19$**

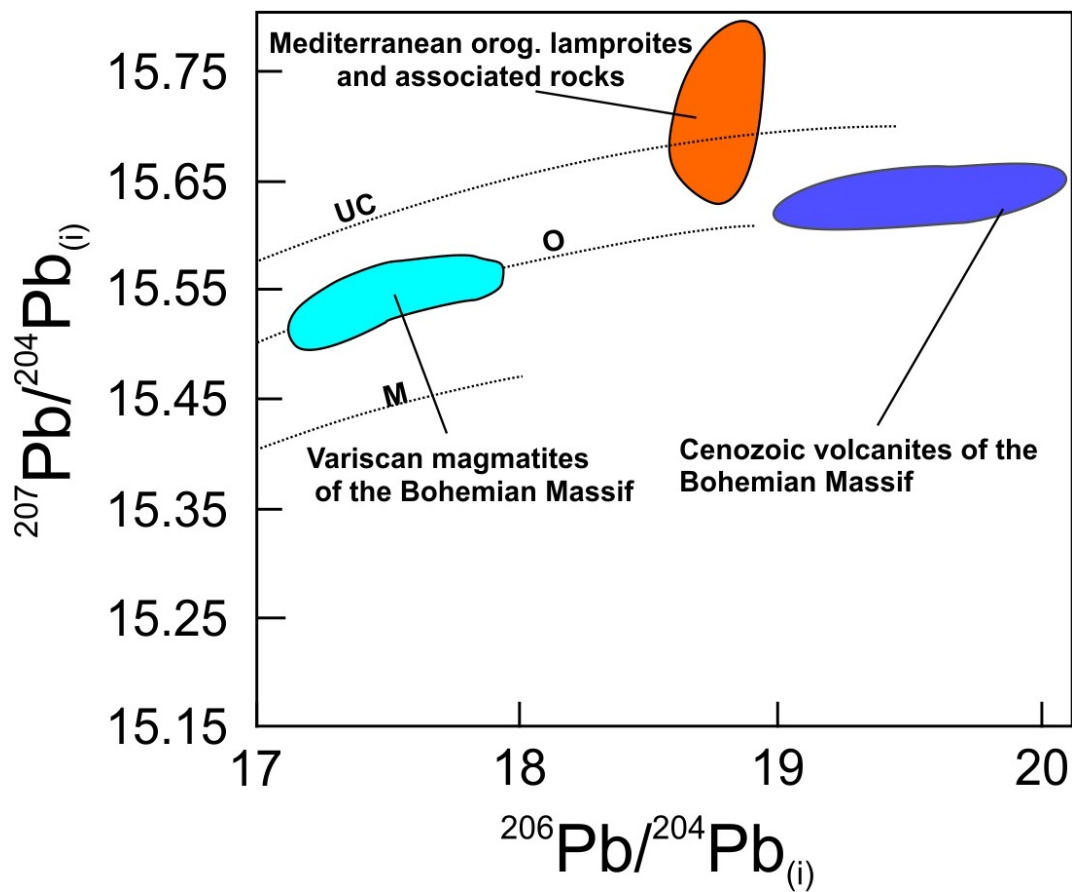
# Rezervoáry Pb

- Bazalty vzniklé z magmatu vneseného z hranice plášť–jádro byly při výstupu obohaceny o některé komponenty ze **spodního pláště**. Tento typ komponenty, který označujeme jako **FOZO** (Focal Zone), se vyznačuje o něco nižším poměrem  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (18,5–19,5) oproti HIMU.



**FOZO  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \sim 20$**

# Příklad užití Pb izotopů





# Příklad špatného užití Pb izotopů

Journal of Volcanology and Geothermal Research 327 (2016) 539–553



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Volcanology and Geothermal Research

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jvolgeores](http://www.elsevier.com/locate/jvolgeores)



## Exotic lamproites or normal ultrapotassic rocks? The Late Miocene volcanic rocks from Kef Hahouner, NE Algeria, in the frame of the circum-Mediterranean lamproites



Michele Lustrino<sup>a,b,\*</sup>, Samuele Agostini<sup>c</sup>, Youcef Chalal<sup>d</sup>, Lorenzo Fedele<sup>e</sup>, Vincenzo Stagno<sup>a</sup>, Francesco Colombi<sup>a</sup>, Abdellah Bouguerra<sup>f</sup>

<sup>a</sup> Dipartimento di Scienze della Terra, Sapienza Università di Roma, P.le A. Moro, 5, 00185 Roma, Italy

<sup>b</sup> CNR, Istituto di Geologia Ambientale e Geoingegneria, c/o Dipartimento di Scienze della Terra, Università degli Studi di Roma La Sapienza, P.le A. Moro, 5, 00185 Roma, Italy

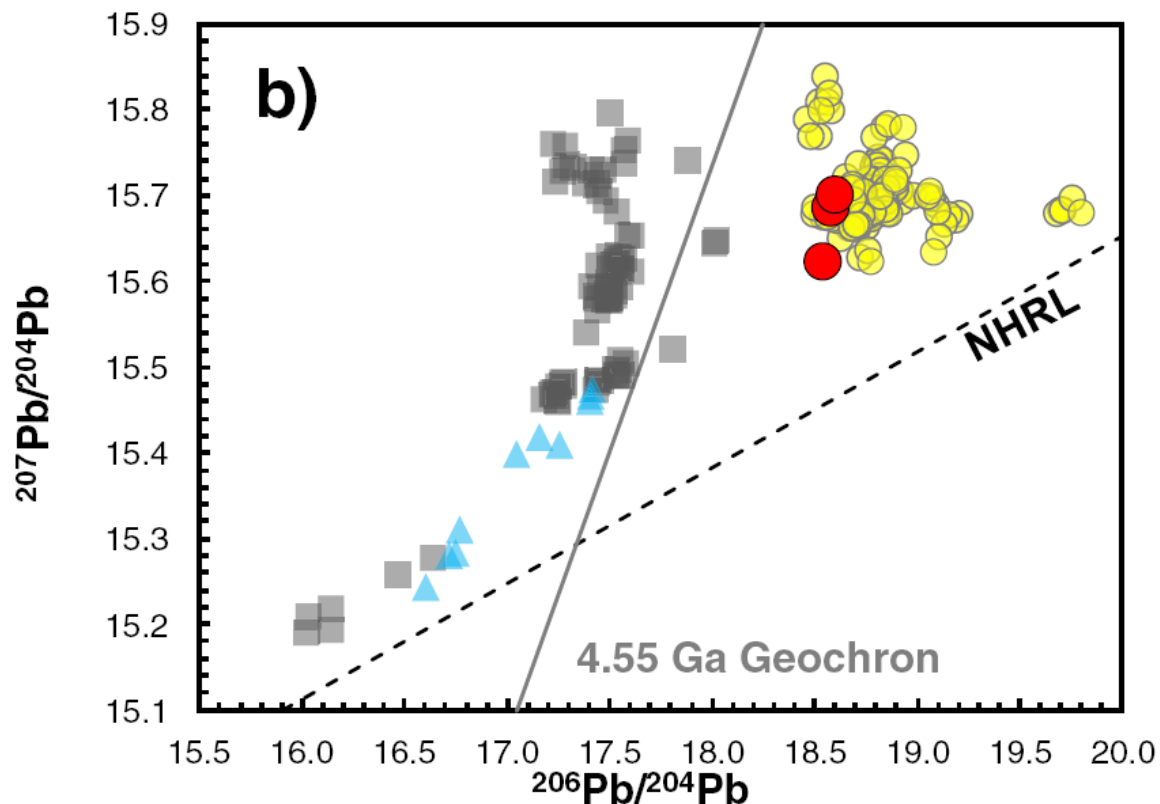
<sup>c</sup> CNR, Istituto di Geoscienze e Georisorse, Via Giuseppe Moruzzi, 1, 56124 Pisa, (Italy)

<sup>d</sup> Faculté des Sciences de la Terre, Université Houari Boumediene, BP 32 El Alia Bab-Ezzouar El Alia, 16111 Alger, Algeria

<sup>e</sup> Dipartimento di Scienze della Terra, dell'Ambiente e delle Risorse (DiSTAR), Università degli Studi di Napoli Federico II, Via Mezzocannone 8, 80134 Napoli, Italy

<sup>f</sup> Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arréridj El-Anasser, 34030 Alger, (Algeria)

# Příklad špatného užití Pb izotopů



**Fig. 7.** a)  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  vs.  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , b)  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  vs.  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , c)  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  vs.  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  and d)  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  vs.  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  diagrams for the Kef Hahouner rocks. Data for worldwide orogenic and anorogenic lamproites (see text for data sources) are reported for comparison. Samples from Bohemian Massif and Bulgaria have been omitted because they plot in anomalous positions. An enhanced version of this figure, displaying a distinction between the various orogenic and anorogenic lamproites from the literature is reported in the Electronic Appendix 3.

# Poznámka k ukončení předmětu IG

- Výuka ve středu 6. 12. již nebude (viz domácí úkol v následujícím cvičení)
- Předpokládané datum předtermínu je **středa 13. 12. (od 16:00)**. Ke zkoušce budou připuštěni studenti, kteří mají dostatečnou účast na cvičeních, **tj. max. 3 absence**.
- Písemný test, který bude vycházet z prezentací k jednotlivým izotopovým systémům vložených do ISu do 6. 12.
- Test nebude obsahovat výpočetní příklady; test bude „kroužkovací“ (1 b.) i „vypisovací“ (2 b.);
  - 100-90 % A
  - 90-80 % B
  - 80-70 % C
  - 70-60 % D
  - 60-50 % E