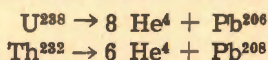


STANKO MIHOLIĆ

NUKLEARNA GEOLOGIJA

Kad su izolirani ili umjetno priređeni prvi izotopi kemijskih elemenata, počela je relativno brzo i njihova primjena u biokemiji i medicini. Danas pomoću izotopa možemo da razjasnimo mnoge kemijske procese, koji se zbivaju u organizmu, a i njihova je medicinska upotreba svakim danom veća. U geologiji, premda je tu primjena izotopa počela već vrlo rano, stalo se na tom području intenzivnije raditi tek u najnovije vrijeme. Međutim već u tom kratkom roku učinjeno je neobično mnogo. Izašla su dva prikaza primjene izotopa u geologiji, prvi od K. RANKAME (1954 b), a drugi od H. FAULA (1954). RANKAMA, koji daje prvi bibliografiju te struke, citira 1124 publikacije, a taj je broj do danas znatno porastao.

Najstarija i do danas najbolje razrađena primjena izotopa na geološke probleme je određivanje starosti eruptivnog kamenja, koje se osniva na radioaktivnom raspadanju urana i torija, pri čemu kao postojani i inaktivni produkti nastaju helij i olovo prema formuli

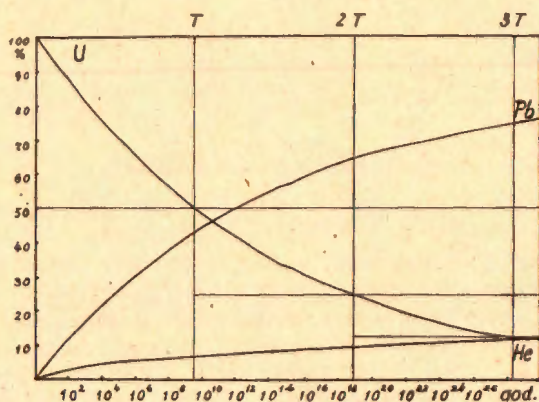


Radioaktivno raspadanje urana i torija počinje onog momenta, kad su njihovi atomi stvoreni. Da bi se iz tog raspadanja mogla izračunati starost nekog eruptivnog kamena, mi moramo da učinimo jednu pretpostavku, a to je, da se u času kristalizacije tog kamena iz magme uran i torij u svojim mineralima izlučili čisti i bez primjesa produkata njihovog radioaktivnog raspadanja. Tu pretpostavku možemo učiniti, jer uran i torij s jedne strane, a helij i olovo kao konačni produkti njihovog radioaktivnog raspadanja s druge imadu potpuno različit geokemijski karakter i kod kristalizacije ulaze u različite minerale. Vidjet ćemo međutim kasnije, da ta pretpostavka vrijedi samo približno. Od časa kristalizacije nastavlja se radioaktivno raspadanje i mi iz omjera preostalog urana i torija i novostvorenog helija i olova možemo izračunati, koje je vrijeme prošlo od časa, kad je kamen iskristalizirao pa do današnjeg dana.

Da bi tu veličinu mogli izračunati, potrebno nam je poznavati jednu za radioaktivne tvari karakterističnu veličinu, naime poluvrijeme njihovog radioaktivnog raspadanja (T) t. j. ono vrijeme, koje je potrebno, da se od jednog grama dotične tvari raspadne polovica. To je vrijeme za različite tvari vrlo različito, pa ide od jedne miljuntine sekunde do mnogo milijarda godina. Za uran i torij poluvrijeme raspadanja iznaša:

Uran	4.51×10^9 godina
Torij	1.39×10^{10} godina

Postepeno raspadanje urana i stvaranje produkata njegovog radioaktivnog raspadanja prikazuje krivulja na sl.1. Sličnu krivulju dobivamo za torij.



Sl. 1. Radioaktivno raspadanje urana, te stvaranje olova i helija.

Na osnovu tih krivulja možemo izračunati starost, ako su nam poznate količine urana i torija, te helija i olova. Mi naime možemo odrediti ili helij ili olovo, pa onda dobivamo dvije metode: *helijevu* i *olovnu*.

Helijevu metodu predložio je R. J. STRUTT (LORD RAYLEIGH) već g. 1908 (1908, 1910 a, b). On je upozorio, da se iz omjera između helija, te urana i torija može da izračuna geološka starost nekog minerala. Prva istraživanja, koja je izvršio sa fosilnim kostima i konkrecijama nisu dala pozitivnog rezultata, a jednako ni ispitivanje vapnenca. Naprotiv je određivanje tog omjera u željeznom oksidu i karbonatu dalo kod geološko starijih uzoraka zamjetljivo veće vrijednosti.

Pri tom se helij određuje tako, da se sitno u prah smrvljen uzorak tali sa četverostrukom količinom smjese kalijeva i natrijeva karbonata, kojoj je dodano nešto borne kiseline, u platinenom aparatu, a plinovi, koji se razvijaju, vode se najprije kroz dvije natronovim vapnom napunjene U-cijevi, da se odstrani ugljikov dioksid, a zatim preko užarenog magnezija (radi vezanja kisika i dušika) u evakuiranu graduiranu staklenu kapilaru, u kojoj se izmjeri volumen helija.

Kako je određivanje malih količina helija skopčano sa velikim eksperimentalnim poteškoćama, izradili su W. CHLOPIN i A. LUKAŠUK (1926) metodu za određivanje malih količina helija, kakove se javljaju u mineralima. Princip je metode, da se plinska smjesa izolirana iz minerala vodi preko ugljena priređenog iz kokosovih oraha i hlađenog tekućim zrakom, koji apsorbira sve plinove osim helija i neona. Ostatak se plina ispita spektrografski na čistoću i odredi mu se volum u graduiranoj cjevčici razdijeljenoj na 1/100 ccm. Kako je u mineralima sadržaj na neonu redovno neznatan, može se on kod tog ispitivanja i da zanemari. Ovom se metodom mogu u 200 ccm plinske smjese da odrede još količine od 0,0005 % He. F. A. PANETH i K. PETERS (1926) vode helij izoliran pomoću ugljena hlađenog tekućim zrakom, te nakon oksidacije u njemu

eventualno sadržanog vodika pomoću kisika na poroznom paladiju ili platini, u kapilaru promjera 0,1 mm bez elektroda, ali omotanu žicom, koja služi kao elektroda i u kojoj strujom visoke napetosti izazivlju svijetljenje te helij određuju spektrometrijski upotrebivši u tu svrhu crtu kod 5016 Å. Na taj se način mogu odrediti još količine helija od 10^{-8} ccm. Drugu metodu, kod koje se mjeri tlak smjese helija i neona osjetljivim manometrom po PIRANI-ju i koja dopušta još određivanje količina helija od 7×10^{-9} ccm, opisali su F. A. PANETH i W. D. URRY (1931) i A. HOLMES te F. A. PANETH (1936). Metoda, koja je tako jednostavna u principu, zahtijeva međutim vrlo zamršenu aparaturu, pa danas postoji samo nekoliko mjesta u svijetu, gdje se mogu mjeriti ovoliko male količine helija. F. A. PANETH (1953) prikazao je dosad najsavršeniji uređaj, koji se nalazi na sveučilištu u Durhamu (Engleska).

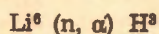
Kod helijeve metode imademo znatan izvor pogreške u činjenici, što radioaktivnim raspadanjem nastali helij stoje u kristalnoj mreži minerala pod znatnim tlakom, osobito kod starijih minerala bogatih na uranu i toriju. Tako će čist uranov mineral star 100 milijuna godina u 1ccm sadržavati 100 ccm radiogenog helija, što odgovara tlaku od oko stotinu atmosfera. Kod starijih minerala bit će taj tlak još i veći. Zbog toga difuzijom moraju nastati gubici helija, a time će i starost dotičnog minerala ispasti manja, nego što u stvari jest.

Gubitak na heliju kod radioaktivnih minerala opazio je već R. J. STRUTT (1909), koji je našao, da je taj gubitak kod uzoraka čuvanih u laboratoriju čak i kod obične temperature i tlaka znatno veći, nego što je prirast na heliju nastao radioaktivnim raspadanjem urana i torija i zaključuje, da se helij može da nagomilava u radioaktivnim tvarima samo u većim dubinama, gdje one nisu izložene utjecaju atmosferskih faktora. N. B. KEEVIL (1941 a), koji je tome pitanju posvetio naročitu pažnju, našao je, da tom metodom dobivena starost iznaša tek 25 — 50 % prave starosti. Pri tom su gubici najveći kod glinenaca, a najmanji kod magnetita. Ali u nekim slučajevima on je našao, da neki minerali sadrže helija i znatno više, nego bi to prema njihovoj starosti mogli da očekujemo. Razlog toj pojavi vidjet ćemo odmah. Kao svoj konačni sud N. B. KEEVIL (1941 b) kaže za helijevu metodu, da se promjenljive razlike između starosti određene po helijevoj metodi i one, koju moramo očekivati iz geoloških odnosa svode na gubitak na heliju, koji je za svaki mineral i za svaki kamen različit. On prema tome drži, da je helijeve metoda u obliku, kako se sada izvodi, nepouzdana kod određivanja geološke starosti. Do sličnih rezultata došli su i P. M. HURLEY i C. GOODMAN (1941). I oni su našli, da su od svih minerala gubici na heliju još najmanji kod magnetita.

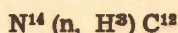
Ispitujući sadržaj na heliju u cirkonima našli su P. M. HURLEY, E. S. LARSEN Jr. i D. GOTTFRIED (1956) u cirkonima sa Ceylona, da im sadržaj na heliju relativno pada, što je veća koncentracija radioaktivnih tvari u cirkonu i što su kristali cirkona jače metamiktni. Dok srednja starost ovih cirkona po olovnoj metodi iznosi 600 milijuna godina, po helijevoj metodi ona iznaša samo 466 milijuna godina (77 % vrijednosti dobivene olovnom metodom), a uz to su razlike među pojedinim vrijednostima vrlo velike (495 — 138 milijuna godina). I kod znatno mlađih

cirkona južne Kalifornije, Sierra Nevade i Idaha iznosi razlika između starosti određene po olovnoj metodi (105 milijuna godina) i one po helijevoj metodi (prosječno 73 milijuna godina) 70 %, ali se pojedine vrijednosti (83 — 63 milijuna godina) bolje slažu. Vrlo stari (1000 milijuna godina po olovnoj metodi), ali slabo radioaktivni cirkoni iz Ontarija (Canada) pokazuju prosječnu starost po helijevoj metodi 737 milijuna godina (73 % od starosti određene po olovnoj metodi) i relativno dobro podudaranje između pojedinih vrijednosti (770 — 700 milijuna godina). Iz ovih se istraživanja vidi, da kristali cirkona u svakom slučaju gube helij, ali da je gubitak veći tamo, gdje je kristalna mreža oštećena radioaktivnim djelovanjem.

Drugi izvor pogreške kod helijeve metode je primjesa lagljeg izotopa helija He^3 , koji u zemljinoj kori i u atmosferi može nastati i iz drugih elemenata, a ne samo iz urana i torija (K. I. MAYNE 1956). On u zemljinoj kori nastaje iz litija nuklearnom reakcijom.



Neutroni nastaju kod spontanog cijepanja uranove jezgre, te kod (α, n) reakcija sa lakim elementima zemljine kore. Nuklearnom reakcijom nastaje najprije teški vodikov izotop H^3 (tritij), koji je radioaktivan sa poluvremenom raspadanja od 12.46 godina, pa uz emisiju β -čestica prelazi u He^3 . Na ovaj način nastaje međutim malo helija i to u prvom redu u litijevim mineralima. Prirodan litij sadržaje litijeva izotopa Li^6 7,30 %. Mnogo više lagljeg helijevog izotopa He^3 nastaje u gornjim slojevima atmosfere pod utjecajem ultravioletnog svjetla i kozmičkih zraka nuklearnom reakcijom



Taj izvor pogreške pronađen je kod ispitivanja starosti meteorita, koji su na svom putu kroz svemir osobito izloženi kozmičkim zrakama. W. J. ARROL, R. B. JACOBI i F. A. PANETH (1942) ispitivali su starost meteorita helijevom metodom, pa su našli u nekim slučajevima vrlo visoke vrijednosti 56 100 — 7 600 milijuna godina), što čini znatno više, nego sadanja vrijednost za starost sunčanog sustava, pa se za njih pretpostavljalo ekstrasolarno podrijetlo. Novija istraživanja (F. A. PANETH, P. REASBECK i K. I. MAYNE 1953) pokazala su međutim, da su te visoke vrijednosti nastale tako, što su radiogenom heliju He^4 nastalom radioaktivnim raspadanjem urana i torija bile primiješane veće ili manje količine lagljeg izotopa helija He^3 , koji je nastao na drugi način. Pri tome količina lagljeg izotopa opada prema središtu meteorita.

Određivanje starosti meteorita iz omjera olovnih izotopa dalo je u svim slučajevima jednake vrijednosti, koje se podudaraju sa starošću zemlje (4 550 milijuna godina) (C. PATTERSON 1956). Sličnu vrijednost (4 400 milijuna godina) dalo je i određivanje starosti meteorita po argonovoj metodi iz omjera $\text{A}^{40}/\text{K}^{40}$ (S. THOMPSON i K. MAYNE 1955).

B. B. BOLTWOOD (1907) predložio je prvi olovnu metodu i pokazao na osnovu podataka iz literature, da je u nepromijenjenim primarnim mineralima iste starosti omjer Pb/U stalan i da taj omjer sa starošću uzorka raste. Iz toga on zaključuje, da je olovo konačni produkt radio-

aktivnog raspadanja urana i da se iz omjera Pb/U može izračunati geološka starost minerala. Računom našao je za razne uzorke vrijednosti, koje su varirale od 410 do 2 200 milijuna godina.

Kako tijekom vremena u mineralima, u kojima se određuje geološka starost, zbog rastrošivanja mogu da nastanu gubici na pojedinim sastojinama, nastaju i kod olovne metode izvjesne nesigurnosti, na što je upozorio već F. ZAMBONINI (1911). Da ispita utjecaj rastrošivanja, podvrgao je E. FOYN (1937) kleveit i brögerit umjetnom starenju zagrijavanjem u autoklavu sa malo vode, pa je našao, da je kod kleveita prešao trag urana u otopinu, dočim otopina nije sadržavala ni olova, ni torija, dok se kod brögerita nije moglo opaziti nikakovo rastrošivanje. Pošto gubitak na uranu, koji je tako eksperimentalno utvrđen za kleveit, može nastati i prirodnim rastrošivanjem, povećaje se time omjer Pb/U, a prema tome i prividna geološka starost minerala. H. V. ELLSWORTH (1930) mogao je doista na jednom uzorku uraninita iz Canade utvrditi postepeno smanjivanje sadržaja na uranu i porast omjera Pb/U od sredine prema površini uzorka. Do sličnih rezultata došao je i J. HOFFMANN (1939), koji je u rastrošenom granitu iz okolice Karlovyh Vary našao manje urana, nego u svježim uzorcima. Kod rastrošbe kamenja, koje sadržaje uranove minerale, tope se oni, zbog svojih fizikalnih i kemijskih svojstava, vrlo brzo. Prva je faza mehaničko usitnjavanje, kojeg u stopu prati kemijsko otapanje. Tako se u sedimentima, koji nastaju rastrošivanjem na uranu relativno bogatog kamenja, uran često javlja samo u tragovima (C. F. DAVIDSON 1952). F. W. FREISE (1937) spominje, da se odbačeni komadi uranovog smolinca iz pegmatitnih nalazišta kod Serra de Itiuba u Braziliji troše vrlo brzo i da komadi veliki kao šaka nestaju za 8—9 mjeseci. F. PEIXOTO i D. GUIMARÃES (1953) našli su također, da se sadržaj na uranu rastrošbom uranovih ruda smanjuje, a da sadržaj na olovu relativno raste.

Na jedan drugi izvor pogreške kod određivanja starosti po olovnoj metodi, koji djeluje u protivnom smjeru, upozorio je F. E. WICKMAN (1942). U sva tri radioaktivna niza (uranovom, torijevom i aktinijevom) dolazi po jedan plinoviti član: radon sa poluvremenom raspadanja $T = 3.825$ dana, toron sa poluvremenom raspadanja $T = 54,5$ sekunde i aktinon sa poluvremenom raspadanja $T = 3,9$ sekunde. Zbog toga postoji mogućnost, da difuzijom tih plinova nastaju gubici, pa će određena starost ispasti manja od stvarne. Ta mogućnost postoji naročito kod radona, kod koga je radi duljeg trajanja života mogućnost gubitka radi difuzije mnogo veća, nego kod torona i aktinona. Razlike mogu biti dosta znatne. Tako je A. O. NIER (1939) našao kod švedskog arhaiskog ugljena (kolm) po olovnoj metodi starost od 388 milijuna godina, a iz omjera olovnih izotopa nastalih radioaktivnim raspadanjem aktinija i urana Pb^{207}/Pb^{206} 770 milijuna godina. Prava starost je 442 milijuna godina dok gubitak nastao difuzijom radona iznaša 16 %. Kod manje poroznog materijala, nego je kolm, bit će gubici nastali difuzijom manji, ali će valjati ipak s njima računati.

Naročitu je pažnju toj pogrešci posvetio J. M. LÓPEZ de AZCONA (1948 a). On ističe, da su zbog različitog poluvremena raspadanja kod radona, torona i aktinona gubici najveći kod radona (84.000 puta veći nego

kod aktinona), te da prema tome metoda, po kojoj se geološka starost određuje iz omjera Pb/U, daje preniske vrijednosti. S druge strane zbog mogućeg gubitka urana, metoda određivanja starosti iz omjera olovnih izotopa Pb^{207}/Pb^{206} daje redovno previsoke vrijednosti. Da se isključi pogreška, koja nastaje difuzijom radona, objavio je J. M. LÓPEZ de AZCONA u svojoj publikaciji dva nomograma. Jedan daje ispravljene vrijednosti za geološku starost iz omjera Pb/U, a drugi iz omjera Pb^{207}/Pb^{206} vodeći računa o gubicima emanacije difuzijom u iznosu od 0—30 %. C. F. FRIEDLANDER i J. W. KENNEDY (1949) smatraju određivanje omjera Pb^{207}/Pb^{206} najboljom metodom za određivanje geološke starosti. U najnovije vrijeme proučio je tu metodu detaljno P. K. KURODA (1955) Ipak se ta metoda može upotrebiti samo kod starijih uranovih minerala.

Treći izvor pogreške leži u tome, što kamenje može sadržavati i iskonsko olovo. Ta se pogreška kod određivanja starosti uranovih i torijevih minerala može eliminirati na taj način, da se pomoću spektrografa za masu odredi količina pojedinih olovnih izotopa, pošto iz urana nastaje izotop Pb^{206} , a iz torija izotop Pb^{208} , dok iskonsko olovo ima atomsku težinu 204 (J. M. LÓPEZ de AZCONA 1948 b). Kod određivanja starosti kamenja zbog male količine u njima sadržanog olova, ova metoda se ne može primijeniti. Ipak je F. E. WICKMAN (1943) pokazao, da pogreška nastala zbog sadržaja na iskonskom olovu ne prelazi 10 %, barem kod kamenja starijeg od 600 milijuna godina. U izvjesnim slučajevima ta pogriješka može ipak da dostigne mnogo veće iznose. Ona će se naročito jako osjetiti kod mlađeg, specijalno tercijarnog kamenja. S jedne strane poradi toga, što će ista procentualna primjesa iskonskog olova doći daleko jače do izražaja kod manjih količina radioaktivnog olova, na koje tu nailazimo, a s druge strane, što takovo kamenje sadržaje često veće količine iskonskog olova od starijih uzoraka. Tako je A. HOLMES (1936) istaknuo, da tercijalni bazalt iz Antrima u Irskoj sadrži 300—400 puta više olova, nego je to moglo da nastane u vremenu, otkad je taj kamen očvrstnuo. Kako ćemo kasnije vidjeti, sličan jedan takav primjer imademo i kod nas.

Kod minerala, koji sadrže veće količine urana, torija i olova, sama analiza ne pruža većih poteškoća, pa se mogu upotrebiti obične analitičke metode. Znatno su veće eksperimentalne poteškoće, kad valja odrediti vrlo male količine tih elemenata, kako se to redovno događa kod kamenja.

Male količine urana mogu se odrediti fluorometrijski, radiometrijski ili polarografski.

J. PAPISH i L. E. HOAG (1927) pokazali su, da biserka priređena taljenjem natrijeva fluorida u ušici tanke platinene žice sa u prah satrvenim uzorkom, koji sadrži tek tragove urana, u ultravioletnom svijetlu fluorescira intenzivnom žutom svjetlošću. Reakcija sa kalijevim fluoridom manje je osjetljiva. Od svih ostalih elemenata daje samo volfram sličnu fluorescenciju, ali boja naginje više na zelenkastu i manje je intenzivna. Rastavimo li to svijetlo spektroskopski, dobit ćemo vrpce kod 6260, 6020, 5770 i 5550. Å. Od tih je najintenzivnija vrpca kod 5770 Å. F. HERNEGGER i B. KARLIK (1935) izradili su na tom principu kvantitativnu metodu, kojom su odredili sadržaj na uranu u morskoj vodi. Oni

uzimlju 1 g natrijeva fluorida, pokvase ga otopinom, koja sadrži određenu količinu urana ili sa otopinom uzorka, suše i žare u platinenom lončiću, a talinu smrve u ahatnom tarioniku. Iz praška načine se pastile u težini od 25 mg, stave u ušicu platinene žice i stale u biserke. Biserka priređena od uzorka, te standard-biserke izlože se filtriranom ultravioletnom svjetlu, a fluorescentna svjetlost snimi spektrografski. Mjerenjem zacrnjenja na fotografskoj ploča vrpce kod 5770 Å pomoću mikrofotometra mogu se još količine urana od 10^{-10} g kvantitativno odrediti. Istom je metodom J. HOFFMANN odredio uran u kamenju, termalnim sedimentima i mineralima u okolici Karlovyh Vary (1939), te u kamenju i mineralnim vodama Františkovy Lázní (1940).

Ostali autori služe se manje točnom metodom i uspoređuju fluorescenciju uzorka sa fluorescencijom standarda vizuelno. Tako je V. UNKOVSKAJA (1941) odredila tom metodom uran u pepelu petroleja, mineralnim vodama i mulju morskog dna uspoređujući vizuelno NaF-biserke priređene sa uzorkom sa sedam standard-biserka, koje su sadržavale 1×10^{-9} — 1×10^{-6} g urana. U novije vrijeme upotrebili su sličnu metodu H. ERLNMEYER, W. OPPLIGER, K. STIER i W. BLUMER (1950) kod određivanja urana u velikom broju uzoraka kamenja, rudača i minerala. Oni postupaju tako, da otopinu uzorka ispare na 2—5 cm, dodaju određenu količinu natrijeva fluorida (obično 1 g), ispare uz dodatak od nekoliko kapi fluorovodične kiseline do suha, žare do crvenog žara, a ostatak sitno razribaju u ahatnom tarioniku. Od ovog se praška priređuju biserke u ušici od platinene žice. Pri tom treba paziti, da sve biserke budu iste veličine i da trajanje žarenja bude jednako. Tako priređene biserke uspoređuju se vizuelno sa 13 standard-biserka, koje na 1 g NaF sadržaju 0.1 — 50×10^{-6} g urana. Prema navodima autora mogu se na taj način odrediti još količine urana od 1×10^{-6} sa točnošću od $\pm 5\%$.

Kod radiometrijskog određivanja mogu se upotrebiti ili α -, ili β - ili γ -zrake. Kad je uran u radioaktivnom ravnojeseju sa svojim produktima raspadanja, onda se njegova količina može odrediti mjerenjem bilo kojeg tog produkta. Pri tom se α -zrake mjere pomoću jonizacije komore, dok se određivanje urana pomoću β - i γ -zraka vrši tako, da se ispituje apsorpciona krivulja β -zraka, koje su prošle kroz pločicu aluminija ili sadre. Uzorak kod toga treba prije ispitivanja smrviti, a prašak stisnuti u pastilu pod tlakom od 12600 atmosfera. Najčešće se upotrebljava metoda određivanja α -zraka, koja je i najtočnija.

F. A. PANETH i W. KOECK (1931) opisali su jednu takovu metodu za određivanje urana, koja se sastoji u mjerenju jonizacije prouzročene radonom i iz koje se onda može izračunati količina urana. Pri tom treba uzorak zgodnim načinom otopiti, otopinu ostaviti da stoji mjesec dana, da se upostavi radioaktivno ravnojeseje između urana i radona, te prevesti radon u jonizacionu komoru. Tom su se metodom kasnije služili i drugi istraživači kao J. A. BOTTEMA (1935), W. D. URRY (1936 a), te H. PETERSSON (1943).

Ovi autori upotrebljavaju dvije jonizacione komore, od kojih jedna sadrži radon, druga atmosferski zrak, a obje se naizmjenice spajaju sa

elektrometrom. Diferencija dobivenih vrijednosti daje nam onda jonizaciju prouzročenu radonom. Mjesto da se elektrometar naizmjenice spaja sa jednom od dviju jonizacionih komora, čime se donekle mijenja kapacitet sistema, on može s njima biti i stalno spojen. U tom slučaju nabite su jonizacione komore jednakim, ali protivnim električnim nabojem (na pr. + 200 i — 200 volti). Ovim se rasporedom uklanja utjecaj prirodne jonizacije, koja kod malih količina radioaktivnih tvari, kakove nalazimo kod mnogog kamenja, veličinom kadšto znatno prelazi jonizaciju uzrokovanu prisućem radona.

C. J. RODDEN (1949) objavio je metodu za određivanje malih količina radija u rudačama, koja se upotrebljavala za vrijeme rata u Americi kod istraživanja uranovih rudišta. Uzorak se obradi sa dušičnom kiselinom, filtrira, a ostatak digerira sa fluorovodičnom kiselinom i žari. Ostatak se tali sa natrijevim karbonatom. Talina se otopi u dušičnoj kiselini i spoji sa prvotnim ekstraktom dobivenim sa dušičnom kiselinom. Tekućina mora biti bistra, jer pahuljice silicijevog dioksida u znatnoj mjeri adsorbiraju radon. Sad se tekućina kuha pod sniženim tlakom od 0.5 atmosfera pod povratnim hladilom uz provođanje dušika. Nakon toga se tikvica zatvori pipcima i poslije stajanja od barem jednog dana pristupa se mjerenju radona. Ponovnim kuhanjem i provođanjem dušika prevede se radon u evakuiranu jonizacionu komoru. Plin se na putu čisti provođanjem preko užarenog bakra, da se ukloni kisik, preko fosfornog pentoksida, da se ukloni voda i preko natronovog vapna, da se ukloni ugljikov dioksid. Poslije tri sata počinje čitanje jonizacije, koje se ope- tuje kroz 12 sati, obično noću, kad su električne smetnje manje. Sprava se baždari standard-otopinom neke radijeve soli.

Polarografska metoda određivanja urana razvita je tek u novije doba (C. J. RODDEN i J. C. WARF 1950), ali se pokazala vrlo osjetljivom i pouzdanom, pa ju za to sad upotrebljavamo gotovo isključivo u našem laboratoriju za određivanje malih količina urana, koje dolaze u kamenju. P. HERASYMENKO (1928) proučavao je prvi kvalitativno dokazivanje urana polarografskom metodom u razrijeđenim kiselinama. On je pokazao, da redukcija šesterovalentnog urana (uranil-jona) do trovalentnog urana daje tri stepenice. U prisuću jakih kiselina kao na pr. solne kiseline javlja se prva stepenica kod -0.18 V, dok se druge dvije stepenice stapaju i javljaju zajedno kod -0.93 V. Kod otopina, koje ne sadržavaju drugih elemenata, koji bi smetali, pokazao se kao najbolji temeljni elektrolit $1/10$ — $1/2$ normalna solna kiselina. Od elemenata, koji smetaju dolazi u obzir u prvom redu željezo. R. STRUBEL (1938) pokazao je međutim, da se u uzorku sadržano feri-željezo, pa makar bilo u velikom suvišku, može reducirati zagrijavanjem kroz 45 minuta na 50° C sa dvostruko normalnom otopinom hidroksilamin-hidrohlorida. Dok feri-jon daje u kiselim otopinama stepenicu kod -0.05 V, koja bi znatno smetala određivanju urana, fero-jon ima stepenicu kod -1.34 V, koja više ne može smetati. R. Struhl tvrdi, da se na ovaj način može polarografski odrediti uran i kod 200 puta veće količine željeza.

Kako gotovo sve kamenje uz uran sadržaje i torija i to redovno u nešto većim količinama, trebat će kod određivanja starosti odrediti i koli-

činu u kamenu sadržanog torija. Iz dobivenih vrijednosti (u postocima) za uran, torij i olovo, dobiva se starost kamenja po približnoj formuli

$$T = \frac{\text{Pb}}{\text{U} + 0.36 \text{ Th}} 8200 \times 10^6 \text{ godina}$$

Ta formula međutim ne vodi računa o različitim vrijednostima za poluvrijeme raspadanja kod urana i torija, pa se stoga može upotrebiti samo za mlađi materijal. Zbog toga je N. B. KEEVIL (1939) dao točniju, ali vrlo kompliciranu formulu za izračunavanje geološke starosti. Da se to izračunavanje mimoide, izradio je F. E. WICKMAN (1944) nomogram, iz kojeg se vrijednosti za geološku starost mogu pročitati sa maksimalnom pogreškom od 1%.

Male količine torija mogu se odrediti ili gravimetrijski ili radio-metrijski.

Kod gravimetrijskog određivanja torija (R. B. MOORE et al. 1923) može se torij da taloži iz neutralnih otopina sa natrijevim tiosulfatom, vodikovim peroksidom, kalijevim azoimidom, sebacinskom kiselinom, olovnim karbonatom, metanitrobenzojevom kiselinom, fumarnom kiselinom i amonijevim oksalatom. U svim slučajevima dobiva se kao konačni produkt torijev dioksid.

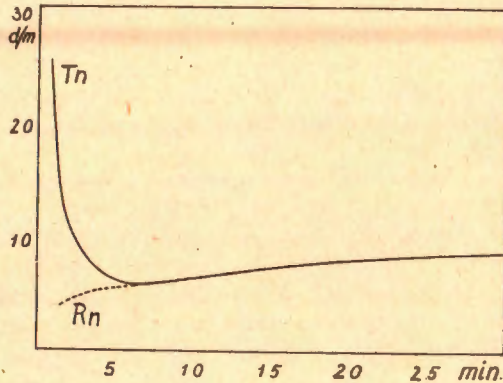
F. HECHT (1928) taloži torij iz jako solnokisele otopine (10% HCl) sa natrijevim subfosfatom uz dodatak vodikova peroksida, da se spriječi eventualno taloženje titana i cera, kao torijev subfosfat ($\text{ThP}_2\text{O}_6 \cdot 11 \text{ H}_2\text{O}$), a taj duljim žarenjem u električnoj peći kod 1100° C prevodi u torijev pirofosfat (ThP_2O_7) i važe kao takav. Torn se metodom mogu odrediti još količine od 0.001 miligramama ThO_2 u 100 ccm otopine, ali dobiveni talozi nisu posve konstantna sastava.

U najnovije su vrijeme L. GORDON, C. H. VANSELOW i H. H. WILLARD (1949) opisali novu gravimetrijsku metodu za određivanje torija, za koju tvrde, da je veoma točna. Oni obaraju torij sa otopinom tetrahlorftalne kiseline iz kisele otopine (pH = 1) kod 70° — 85° C uz neprestano miješanje. Pritom nastaje gust kristaliničan talog. Nakon filtracije suši se talog kod 375° C, žari kod 850° C i važe kao torijev dioksid.

Kod radiometrijskog određivanja torija ne može se radi kratkotrajnosti torona ($T = 54.5$ sekunde) upotrebiti ista metoda kao kod urana. W. D. URRY (1936 b) izradio je metodu, koja se sastoji u tome, da se kroz malu tikvicu, u kojoj se nalazi otopina tvari, kojoj se određuje sadržaj na toriju, pušta stalna struja zraka, koja u vremenu τ stiže u izoliranu jonizacionu komoru, dok se ukloni elektrometra nastali zbog izbijanja α -čestica u jonizacionoj komori bilježe fotografski putem. Baždarenjem cijele naprave sa preparatima, kojima je sadržaj na toriju poznat, a uz istu brzinu strujanja τ , može se izračunati sadržaj na toriju u ispitivanoj otopini.

Jednostavniju, ali manje točnu metodu opisali su K. KURODA i Y. YOKOYAMA (1948). Oni upotrebljavaju aparat posebne konstrukcije. Uzorak se otopi prikladnim načinom i od njega uštrca štrcaljkom za medicinske injekcije 0.5—5 ccm u mjedenu kutiju veličine $50 \times 50 \times 10$

mm. Kutija je sa gornje strane zatvorena listićem aluminija debljine 7μ . Listić je sa donje strane zaštićen pločicom od mjedi, koja se može izvući. Odmah nakon uštrcavanja kutija se protrese, stavi u jonizacionu komoru, zaštitna pločica izvučena i počine sa mjerenjem. Jonizacija naglo pada i za jedno 7 minuta postizava svoj minimum iza čega se opet polako diže. Iz konstruirane krivulje (sl. 2) može se onda ekstrapolacijom naći vrijed-



Sl. 2. Radioaktivno raspadanje torona po Kusodi i Y Yokoyami (1948.).

nost za toron, a iz te vrijednosti računom količina torija. Druga grana krivulje pripada radonu. Kasnije su autori (1953) za određivanje torona upotrebljavali fontaktoskop sličan onome od ENGLERA i SIEVEKINGA. Jonizaciona komora ima volum od 10 litara, a uzorak, koji se ispituje, uštrcava se štrcaljkom direktno u jonizacionu komoru. Mjerenja vrše se kao i u prvom slučaju.

Sva određivanja geološke starosti po olovnoj metodi vršena su dosad samo na mineralima urana i torija, koji sadržavaju veće količine tih elemenata. Kod kamenja postupalo se tako, da su iz sitno smrvljenog kamenja teškom tekućinom izlučeni minerali, koji su sadržavali radioaktivne elemente u većoj količini kao na pr. cirkon, koji su zatim podvrgnuti analizi. Mi smo u našem laboratoriju bili prvi, koji smo pokušali, da geološku starost određujemo direktno, pa je to prešlo i u svjetsku literaturu (T. P. KOHMAN i N. SAITO 1954, str. 419). Autori iznašaju prigovor, da se tom metodom ne može odrediti točno definirana starost, pošto je kristalizacija rastaljene magme dug proces, pa se pojedini minerali kristalizuju u razno doba. Na to treba primijetiti, da su zbog velikih tehničkih poteškoća kod određivanja tako malih količina urana, torija i olova, koji dolaze u kamenju, te zbog gubitaka na radonu i uranu, koji su s vremenom nastali, eksperimentalne pogreške, a prema tome i nesigurnost u konačnom rezultatu veće, nego je trajanje same kristalizacije.

Metode, kojima smo se služili, opisane su na drugom mjestu (MIHOLIĆ 1953). Kod analize najveću je poteškoću zadavalo olovo. Upotrebom većih količina kamenja (50 grama) i polarografske metode, pošto se spektrografska metoda nije pokazala dovoljno osjetljivom (MIHOLIĆ

1951), uspjeli smo poteškoće riješiti. Uran je ispočetka određen radiometrijski, kasnije i on polarografski. Jedino za torij nije još nađena polarografska metoda, pa ga određujemo gravimetrijski. Pošto je količina olova u kamenju vrlo mala, osobito kod mlađeg kamenja, pa se ne može provesti kvantitavno određivanje olovnih izotopa, to rezultati nisu uvijek sigurni.

Opisanim metodama određena je u našem laboratoriju geološka starost u nizu uzoraka sa različitih mjesta i različite starosti. Pri tom se nastojalo, da se odaberu takovi uzorci, čija je geološka starost prijeporna, kako bi rezultati istraživanja bili ujedno i prilog za poznavanje pravog stratigrafskog položaja slojeva, iz kojih su dotični uzorci izvađeni.

Ispitani su najprije (S. MIHOLIĆ 1950, 1953) sljedeći uzorci:

- A. Gnajsgranit, crveni krupnozrni. Forshem (Kinnekulle) Švedska.
- B. Gnajsgranit, crveni sitnozrni, sa istog mjesta.
- C. Gnajsgranit, sivi, sa istog mjesta.
- D. Zeleni škrljavac. Medvednica. Izvor Mliječnice, južno Sv. Jakoba.
- E. Zeleni škrljavac. Medvednica. Sjeverno Marije Sniježne.
- F. Granit. Bukulja. Srbija.
- G. Granulit, sa istog mjesta.

Dobiveni rezultati prikazani su u tabeli I.

Tabela I

Uzorak	U %	Th %	Pb %	Starost u milijunima godina
A	0.000293	0.01258	0.000893	1420
B	0.000491	0.00206	0.000226	1325
C	0.000247	0.00102	0.000109	1280
D	0.000182	0.00571	0.000224	790
E	0.000289	0.00440	0.000180	750
F	0.000311	0.00882	0.000200	(438)
G	0.000273	0.01323	0.001206	(1810)

Za uspoređivanje apsolutnih vrijednosti za geološku starost u godinama s relativnom starošću geoloških formacija mogli bi dati ovaj pregled: Stariji arhaik 3350—1500, srednji arhaik 1500—1000, mlađi arhaik 1000—500, silur 500—310, devon 310—280, karbon 280—220, perm 220—190, trijas 190—150, jura 150—110, kreča 110—70, tercijar 70—1, kvartar 1—0 milijuna godina.

Iz dobivenih rezultata razabire se, da uzorci A—C pripadaju srednjem, a uzorci D—E mlađem arhaiku, dok za uzorke F—G nisu dobivene realne vrijednosti. Podaci dobiveni olovnom metodom za granit i granulit sa Bukulje znatno se razlikuju među sobom i očito su previsoki. Razlog toj pojavi moramo tražiti u primjesi iskonskog olova, koja je naročito znatna kod granulita, što se bez sumnje ima svesti na pneumatolitičke procese, kojima je bio izložen.

P. K. KARMALKAR (1956) odredio je u našem laboratoriju geološku starost nekih granita iz centralnih Alpa i došao do neobično interesantnih rezultata.

Za određivanje starosti uzeta su dva uzorka granita i to Aargranit sa mjesta Gurtellen u dolini Reuss i Gotthardgranit uzet južno od Acla blizu ulaza Val Cristallina u Val Medel. Starost tih granita uzimlju švicarski geolozi kao karbonsku.

Tabela II

Uzorak	U %	Th %	Pb %	Starost u milijunima godina
Aargranit	0.00331	0.00375	0.000199	300
Gotthardgranit	0.09496	0.00211	0.00066	50

Zanimljiv je prije svega neobično visok sadržaj na uranu, osobito kod Gotthardgranita, koji je gotovo tri stotine puta veći od normalnog sadržaja granita na uranu. Osim toga je sadržaj na toriju jednak ili manji od sadržaja na uranu, dok je on kod normalnih granita uvijek veći. Starost Gotthardgranita mnogo je manja nego što se to dosad držalo.

Ta bi se anomalija mogla protumačiti tako, da pretpostavimo, da se kod istraženih granita ne radi o eruptivnom kamenju, već o granitiziranim škriljavcima. Neki petrolozi, naročito u Francuskoj, kao R. PERRIN i M. ROUBAULT (1939) i E. RAGUIN (1946), te T. E. W. BARTH (1952) u Norveškoj zastupaju danas mišljenje, da mnogi, a možda i svi graniti nisu eruptivnog podrijetla, već su granitizirani sedimenti. Kako su pak neki sedimenti, naročito karbonske i kredine starosti vrlo bogati na biogeno akumuliranom uranu, kako ćemo to kasnije vidjeti, to bi takovi granitizirani sedimenti pokazivali daleko veće vrijednosti za uran, nego pravi eruptivi. Relativno nizak sadržaj na toriju u skladu je s tim mišljenjem, jer do danas nije poznat slučaj biogene akumulacije torija.

Ovdje nam se otvara mogućnost određivanja geološke starosti izvjesnih sedimenata olovnom metodom. Pri tom moramo da načinimo istu pretpostavku kao i kod primjene te metode na eruptivno kamenje t. j. da u momentu stvaranja sedimenta u sedimenat ulazi samo uran, a ne i produkti njegovog radioaktivnog raspadanja. Ako uzmemo, da je uran ušao u sedimenat kao produkt biogene akumulacije, ta je pretpostavka potpuno opravdana, jer se uran i olovo ponašaju biokemijski sasvim drugačije. Prema tome u našem primjeru granita iz centralnih Alpa i u slučaju, da se radi o granitiziranim sedimentima, dobivene bi vrijednosti za geološku starost bile ispravne.

Vidjeli smo, da se kod određivanja geološke starosti eruptivnog kamenja po helijevoj i po olovnoj metodi susrećemo sa nizom pogrešaka. Radi toga je od velikog značenja, da se geološka starost odredi nekom drugom posve nezavisnom metodom.

Stroncijeva metoda. Jednu takovu nezavisnu metodu za određivanje geološke starosti izradili su O. HAHN i E. WALLING (1938). Metoda osniva se na radioaktivnom raspadanju rubidijeva izotopa Rb^{87} , koji u običnom rubidiju dolazi u količini od 27.85% i koji se u poluvremenu od približno $T = 6 \times 10^{10}$ pretvara uz emisiju β -čestica u izotop stroncija

Sr⁸⁷. Vrijednost za T još uvijek nije točno određena i to je jedan od manjaka ove metode. S. EKLUND (1946) daje vrijednost $T = 5.81 \times 10^{10}$ godina; O. HAXEL i F. G. HOUTERMANS (1948) $T = 6.9 \times 10^{10}$, M. KEMMERICH (1949) $T = 6.0 \times 10^{10}$, S. C. CURRAN, D. DIXON i H. W. WILSON (1951) $T = 6.15 \times 10^{10}$, I. BÄHNISCH, E. HUSTER i W. WALCHER (1952) $T = 4.8 \times 10^{10}$, M. H. Mac GREGOR i M. L. WIEDENBECK (1952) $T = 6.37 \times 10^{10}$ i G. M. LEWIS (1952) $T = 5.9 \times 10^{10}$. Mi smo se kod izračunavanja rezultata služili UKLUD-ovom vrijednosti $T = 5.81 \times 10^{10}$.

Rubidij i stroncij određuju se spektrografski. L. H. AHRENS (1946), koji je tu metodu primjenjivao, postupa tako, da zacrnjenje dobiveno na fotografskoj ploči snimanjem emisionog spektra minerala, kome se određuje geološka starost, uspoređuje sa zacrnjenjem dobivenim snimanjem emisionog spektra standarda, u kome omjer Rb/Sr odgovara geološkoj starosti od 1500 milijuna godina. L. H. AHRENS ispitivao je uzorke lepidolita i polucita iz Južne Afrike. Rezultati se dobiveni za geološku starost podudaraju sa vrijednostima dobivenim pomoću metoda, koje se osnivaju na radioaktivnom raspadanju urana i torija, ali su redovno nešto više. Kako se kod spektrografskog određivanja određuje cjelokupni rubidij, od kojeg se međutim samo 27.2% raspada, valja to kod izračunavanja rezultata uzeti u obzir, pa je L. H. AHRENS zbog tog uzeo za smjesu rubidijevih izotopa najprije poluvrijeme $T = 2.3 \times 10^{11}$ godina, a zatim na osnovu EKLUD-ove vrijednosti za poluvrijeme izotopa Rb⁸⁷ $T = 2.1 \times 10^{11}$ godina.

Ako usporedimo vrijednosti za geološku starost dobivene po stroncijevoj metodi sa onima nađenim za iste uzorke po helijevoj ili olovnoj metodi, nalazimo obično, da su vrijednosti, koje daje stroncijeva metoda veće. Najveće dosad zabilježene vrijednosti za geološku starost dobivene su baš stroncijevom metodom. Tako je za jedan lepidolit sa rijeke Winnipeg u jugoistočnoj Manitobi (Canada) nađena vrijednost od 3360 milijuna godina, a za lepidolit iz jednog kamenoloma u području Bikita u Južnoj Rodeziji 3340 milijuna godina (G. L. DAVIS i L. T. ALDRICH 1953), a za jedan lepidolit iz Letabe u Transvaalu 3850 milijuna godina (L. O. NICOLAYSEN 1954).

Mi smo u našem laboratoriju (S. MIHOLIĆ 1950, 1953) stroncijevom metodom odredili starost u istim uzorcima, kojima je određena starost i olovnom metodom i koji su rezultati prikazani u tabeli I, pa smo dobili rezultate, koje dajemo u tabeli III.

Tabela III

Uzorak	Pb %	Sr %	Starost u milijunima godina
A	0.14	0.00083	1570
B	0.10	0.00060	1570
C	0.50	0.0029	1570
D	0.37	0.0012	1010
E	0.41	0.0014	1010
F	0.080	0.000085	185
G	0.052	0.000055	185

Iz tabele III vidi se, da je geološka starost određena stroncijevom metodom za uzorke A—E znatno viša od one dobivene olovnom metodom. Samo uzorci F—G pokazuju manju vrijednost, a to iz razloga, koji su već spomenuti. U ovom slučaju predstavlja stroncijeva vrijednost pravu vrijednost za geološku starost tih uzoraka.

Dva su razloga, zašto po stroncijevoj metodi vrijednosti za geološku starost ispadaju veće, nego one dobivene drugim metodama. Prvi bi bio taj, što kamenje često sadržaje iskonski stroncij, koji nije nastao radioaktivnim raspadanjem rubidija. Ta je mogućnost tim veća, što stroncij spada među raširenije elemente na zemlji, jer mu sadržaj u eruptivnom kamenju iznosi 0.015% (V. M. GOLDSCHMIDT 1954). Određivanje pojedinih izotopa stroncija u različitim uzorcima pokazalo je, da je i u slučajevima, kad je gotovo sav stroncij nastao radiogeno, primjesa iskonskog stroncija pokazivala zamjetljive vrijednosti. Tako je J. MATTAUCH (1947) u lepidolitu iz Manitobe našao 98.2—99.7% radiogenog stroncija, a u mikroklinu iz Varuträska (Švedska) 79.5—84.3%. Radi toga se u novije vrijeme pokušavalo, da se i kod stroncijeve metode procenat nastalog izotopa Sr^{87} odredi spektrografom za mase (L. T. ALDRICH et al. 1952), ali su dobivene vrijednosti bile još više od onih dobivenih iz spektrografski određenih odnosa Rb/Sr (G. L. DAVIS i L. T. ALDRICH 1953). Drugi razlog ležao bi u okolnosti, što je vrijednost T za Rb^{87} previsoka (T. P. KOHMAN i N. SAITO 1954). Vrijednosti za geološku starost dobivene s jedne strane metodama helijevom i olovnom, a s druge strane stroncijevom slagale bi se bolje, kad bi se uzela vrijednost $T = 4.8 \times 10^{10}$ (L. F. HERZOG i W. PINSON 1956).

Kao osnov treće metode za određivanje starosti eruptivnog kamenja moglo bi poslužiti radioaktivno raspadanje izotopa kalija K^{40} , koji u običnom kaliju dolazi danas u količinama od 0.0119%, a od koga se 12% hvatanjem jednog K-elektrona pretvara u izotop argona A^{40} , a 88% emisijom jedne β -čestice u izotop kalcija Ca^{40} . Prvi proces ima poluvrijeme od 11×10^9 godina, a drugi 1.31×10^9 godina.

Argonova metoda. F. C. THOMPSON i S. ROWLANDS (1943) predložili su, da bi se nagomilavanje argona A^{40} nastalog iz K^{40} hvatanjem jednog K-elektrona moglo upotrebiti za određivanje geološke starosti kamenja, koje sadrži kalij. L. T. ALDRICH i A. O. NIER (1948) usporedili su odnos izotopa argona u plinu dobivenom iz kalijevih minerala sa odnosom izotopa argona u atmosferi i našli, da je omjer A^{40}/A^{36} u mineralima znatno veći, pa iz te okolnosti i oni zaključuju, da bi se ta metoda mogla upotrebiti za određivanje geološke starosti, ali da traži upotrebu spektrografa za mase, da bi se u argonu izoliranom iz uzorka, kome se određuje starost, odredio omjer izotopa.

U najnovije vrijeme bilo je nekoliko pokušaja, da se argonova metoda upotrebí za određivanje geološke starosti. Tako su F. SMITS i W. GENTNER (1950) ispitivali kalijeve soli iz rudnika Buggingen (oligocen) i Friedrichshall (perm), pa su našli vrijednosti za geološku starost, koje su bile nešto niže od vrijednosti dobivenih pomoću drugih metoda. K. FRITZE i F. STRASSMANN (1952) odredili su argonovom metodom starost mikroklina iz Varuträska u Švedskoj i našli vrijednost od 1880 mili-

juna godina, što se dobro podudara sa starošću određenom po stroncijevoj metodi (1850 milijuna godina).

Kod argonove metode treba u uzorku kamenja odrediti kalij i argon. Kalij se određuje kao kalijev perhlorat u uzorku rastvorenom sa HF i HClO₄ u platinenoj zdjelici. Nakon što je grijanjem istjerana sva fluorovodična kiselina i tekućina isparena gotovo do suha, ekstrahira se još vlažna masa sa etilacetatom i filtrira. Ostatak (KClO₄) otopi se u vodi, te ponovno ispari i ekstrahira sa etilacetatom. Argon se određuje u sitno smrvljenom materijalu na način analogan određivanju helija.

Pošto kalij dolazi u mnogom kamenju u znatnim količinama, a svježe kristalizirani minerali ne sadrže argona, mnogi smatraju, da će argonova metoda postati najboljom metodom za određivanje geološke starosti. Metoda ima tu prednost, da se može upotrebiti i kod relativno mladih uzoraka. Tako su tom metodom W. GENTNER, K. GOEBELS i R. PRÄG (1954) odredili starost donjo-oligocenskih kalijevih nalazišta u Alzaciji i našli 25 ± 4 milijuna godina. Na osnovu tih istraživanja autori dolaze do zaključka, da su dosadanje vrijednosti za apsolutnu starost tercijara prevelike. Ipak se metoda mora još usavršiti, da bi potpuno odgovorila svojoj svrsi.

I kod argonove metode imademo istu poteškoću kao i kod helijeve metode zbog mogućeg gubitka argona difuzijom. Ta pogreška će ovdje biti manja radi veće molekularne težine argona, pa i radi manjeg intenziteta radioaktiviteta kod kalija, radi koje će u kristalima kalijevih minerala kristalna mreža u glavnom biti očuvana. Gubitak na argonu je veći kod glinenaca, nego kod tinjaca, kako su to pokazali G. J. WASSERBURG i R. J. HAYDEN (1955).

Drugi je izvor pogreške u okolnosti, da poluvrijeme radioaktivnog raspadanja kalija još uvijek nije točno poznato.

Kalcijevu metodu proučili su L. H. AHRENS i R. D. EVANS (1948) i L. H. AHRENS (1951). Kako radioaktivni izotop kalija dolazi danas u običnom kaliju u vrlo malim količinama, to će količina radiogenog kalcija i u vrlo starom kamenju biti vrlo mala. Uzmemo li sadržaj nekog kamena sa 10% K₂O, to će on nakon 2000 milijuna godina sadržavati samo 0.0016% Ca⁴⁰. Kako je kalcij čest element u kamenju, mogla bi se ta metoda primijeniti samo kod nekih minerala kao na pr. kod lepidolita i muskovita, koji u pravilu sadržavaju vrlo malo kalcija i samo kod vrlo starog kamenja. Metoda, kako ju je izradio L. H. AHRENS sastoji se u određivanju kalija, ukupnog kalcija spektrografskom metodom i određivanja postotka radiogenog Ca⁴⁰ pomoću spektrografa za mase. Kako Ca⁴⁰ dolazi u običnom kalciju u količini od 96.96%, potrebno je odrediti odnos Ca⁴⁰/Ca⁴⁴. Potonji dolazi u običnom kalciju u koncentraciji od 2.06%.

Kalcijeva bi se metoda mogla naročito dobro upotrebiti kod čistih kalijevih minerala. Tako su M. G. INGRAM et al. (1950) odredili starost silvina sa nalazišta u Stassfurthu, koje pripada permu. Uzorak sadržavao je 0.000284% kalcija, od čega je bilo 70% radiogenog podrijetla. Pošto je količina kalija u silvinu iznosila 52.40%, dalo bi to geološku starost od 95 milijuna godina, vrijednost, koja je gotovo za polovicu niža od starosti, koja je stratigrafski određena. Ali i tu nesigurnost u pogledu prave

vrijednosti za poluvrijerne radioaktivnog raspadanja kalija znatno utječe na rezultate određivanja.

Neodimijeva metoda. Ovu je metodu određivanja geološke starosti predložio W. WAHL (1942), a osniva se na radioaktivnom raspadanju izotopa samarija Sm^{152} , koji se uz emisiju jedne α -čestice pretvara u izotop neodimija Nd^{148} . Poluvrijeme te transformacije iznaša 1.3×10^{11} godina (F. CUER i C. M. G. LATTES 1946). Obični samarij sadržaje 26.63% Sm^{152} (M. G. INGRAM, D. C. HESS i R. J. HAYDEN 1948), pa prema tome je prividna vrijednost za poluvrijeme $T = 4.1 \times 10^{11}$. J. JOLY (1924) istražujući pleohroičke kolobare u nekim tinjcima iz Ytterby-ja u Švedskoj našao je kolobare, koji nisu odgovarali ni jednom poznatom radioaktivnom elementu. On ih je nazvao hibernijevim kolobarima. Ti su kolobari imali polumjer od 0.0052 mm, što bi odgovaralo dometu α -čestica u zraku od 1.04 cm. Ta je vrijednost veoma blizu vrijednosti, koju su CH. HENNY, M. NAJAR i M. GAILLOUD (1949) našli za α -čestice samarija (1.13 cm). Prema istraživanjima, koja su proveli TH. G. SAHAMA i V. VÄHÄTALO (1939) eruptivno kamenje sadrži 0.0001—0.0007% Sm_2O_3 i 0.0005—0.0036% Nd_2O_3 .

Tehničke su poteškoće kod neodimijeve metode još veće, nego kod prije prikazanih metoda. Tu je prije svega kvantitativno određivanje samarija i neodimija. Došla bi u obzir u prvom redu spetkrografska analiza, ali spektri svih rijetkih zemalja neobično su komplicirani. Kod upotrebe električnog luka našao je C. C. KIESS (1922) u spektrima samarija i neodimija oko 1500 spektralnih crta, što ima za posljedicu, da im je svima intenzitet slab. J. M. LÓPEZ de AZCONA (1941) mogao je da odredi u električnom luku u uzorcima, u kojima su samarij i neodimij bili u obliku sulfata, a koji su prema potrebi bili razrijeđeni sa živinim oksidom motreći crtu 3218.60 Å još 0.005% Sm, a pomoću crte 4012.25 Å još 0.005% Nd. Ova je osjetljivost daleko preniska, a da bi se mogla upotrebiti za određivanje geološke starosti kamenja po neodimijevoj metodi. L. H. AHRENS (1950) preporuča za određivanje neodimija crtu 4303.573 Å ali ističe, da crta za željezo kod 4303.585 Å, te crta za kalcij kod 4302.527 Å mogu kod analize smetati. Radi toga je potrebno, da se upotrebljava spektrograf sa jakom disperzijom. Za samarij došla bi u obzir crta kod 4424.342 Å. Kod spektrografiranja treba voditi računa o činjenici, da je samarij laglje hlapljiv od neodimija, pa će kod kratkih ekspozicija njegove crte ispasti jače.

Druga poteškoća kod neodimijeve metode leži u tome, što je neodimij element, koji na zemlji dolazi u znatno većoj količini od samarija, pa prema tome iskonski neodimij u većini uzoraka znatno nadmašuje radiogeni (T. P. KOHMAN 1956).

Jedna metoda određivanja apsolutne starosti kamenja interesirat će naročito petrografe, a to je *metoda pleohroičkih kolobara* (S. C. CURRAN 1953). U izvjesnim mineralima, osobito u tinjcu, kremenu i staklastoj tvari mogu se pod mikroskopom naći simetrična sferna obojenja, koja u presjeku u izbrusku daju koncentrične kolobare. Oni nastaju djelovanjem α -čestica jedne mikroskopski malene radioaktivne jezgre. Pošto je za različite radioaktivne tvari domet α -čestica u zraku karakteristična konstanta, to iz mnogo manjeg promjera pleohroičkih kolobara — radi znatno

veće gustoće materijala — možemo mjerenjem pod mikroskopom odrediti, o kojoj se radioaktivnoj tvari radi. Obojenje je pak najintenzivnije upravo na granici dometa, a bit će to intenzivnije, što je djelovanje α -čestica trajalo dulje ili drugim riječima ovisit će o starosti dotičnog minerala. E. RUTHERFORD je pokazao, da se slični kolobari mogu izazvati i umjetno, ako se u mineral stavi mala količina neke radioaktivne tvari. Uzme se određena težina radioaktivne tvari i fotometrički mjeri intenzitet obojenja nastalog poslije određenog vremena. Težina pak radioaktivne jezgre može se procijeniti mjerenjem njenog promjera pod mikroskopom.

Uspoređujući intenzitet obojenja kolobara u mineralu i težinu radioaktivne jezgre sa intenzitetom obojenja umjetno izazvanog kolobara, te poznatom količinom uzete radioaktivne tvari, može se izračunati starost minerala. Druga još jednostavnija metoda sastoji se u uspoređivanju intenziteta obojenja pojedinih koncentričnih kolobara. Pošto U^{235} imade mnogo manje poluvrijeme raspadanja (7×10^8 godina) od U^{238} , to će razlika u intenzitetu obojenja između kolobara izazvanih njihovim djelovanjem s vremenom postati veća. Ta se razlika može lako odrediti fotometrijski i iz nje izračunati starost minerala.

Prikazanim radioaktivnim metodama može se u pravilu odrediti samo starost eruptivnog kamenja. Bilo bi stoga interesantno, kad bi se mogla izraditi metoda za određivanje starosti sedimenata. To vrijedi naročito za one sedimente, u kojima nisu nađeni fosili i čija se starost prema tome ne može odrediti uobičajenim paleontološkim metodama.

Kao teoretska osnovica jedne takove metode mogla bi poslužiti misao, koju je iznio G. L. L. BUFFON već g. 1749., a koju u novije vrijeme zastupaju J. SNIADOCKI (1804), A. BRANDT (1879) i V. I. VERNADSKI (1927), a to je, da je globalna količina žive organske materije na zemlji, kao funkcija sunčane energije, koju zemlja prima, od starijeg paleozoika do danas u glavnom konstantna, dok se je procentualni udjel pojedinih organizama tečajem geolojskih formacija stalno mijenjao. A. P. VINOGRADOV (1933, 1934, 1935, 1944) pak pokazao je, da je kemijski sastav pojedinih organizama različit. Pojedine vrste razlikuju se naročito u pogledu teških metala, koji igraju važnu ulogu u sastavu fermentata oksidacije i redukcije (bakar, vanadij, željezo), pa je očito, da će i biogena koncentracija tih elemenata u slojevima, koji pripadaju različitim geološkim formacijama biti različita. Tako bi određivanje izvjesnih elemenata, koji u sedimentnom kamenju dolaze u tragovima, moglo pružiti putokaz za procjenjivanje geološke starosti dotičnog kamenja. Na toj sam osnovici pokušao izraditi metodu za određivanje starosti sedimenata (S. MIHOLIĆ 1931). Metoda ima statistički karakter, pa bi iziskivala veliki broj određivanja elemenata u tragovima u sedimentnom kamenju. Za takav posao danas nema interesa, a prema tome ni potrebnih znatnih financijskih sredstava.

Jednu drugu metodu, koja se osniva na odnosu izotopa predložio je F. E. WICKMAN (1948). Stroncij dolazi u morskoj vodi u količini od 13 mg u litri. Jedan dio toga stroncija (izotop Sr^{87}) nastao je radioaktivnim raspadanjem izotopa rubidija Rb^{87} , koji u morskoj vodi dolazi u količini od 0.2 mg u litri. Stroncij može da zamijeni kalcij u nekim mineralima kao kalcit i dolomit, a naročito u aragonitu i sadri. Recentni organizmi,

naročito oni, kojima su kućice izgrađene iz aragonita znadu da sadržavaju do 0.5% SrO. Kako Sr⁸⁷ nastaje radioaktivnim raspadanjem Rb⁸⁷, to će omjer stroncijevih izotopa Sr⁸⁷/Sr⁸⁶ stalno rasti s vremenom, jer količina Sr⁸⁷ u morskoj vodi stalno raste. Po WICKMANOVOM računu iznašao bi taj omjer za najstarije sedimente (3350 milijuna godina) 0.5100, za početak karbona 0.6486, za početak krede 0.6543, a za holocen 0.6600. Pri tom je ova posljednja vrijednost uzeta arbitrarno, jer omjer izračunan iz sadanje vrijednosti izotopa Sr⁸⁷ (6.96%) i Sr⁸⁶ (9.75%) iznaša 0.7139.

I kod urana nalazimo pojavu biogene koncentracije. Dok graniti sadržavaju 0.0004% urana, a bazalt 0.0001%, to nalazimo sedimente, koji sadržavaju do 0.01% U. Pri tom se uran nagomilava naročito u bituminoznim škriljavcima i vapnencima, ali su ispitivanja pokazala, da su škriljavci nekih geoloških formacija prosječno bogatiji na uranu od drugih. Tako je koncentracija urana naročito visoka u sedimentima srednjeg arhaika, karbona i krede, a ta bi okolnost u izvjesnim slučajevima mogla poslužiti za određivanje geološke starosti sedimenata.

Da bi se ta stvar potanje istražila, odredili smo radioaktivitet većeg broja mineralnih i termalnih voda u Jugoslaviji vodeći pri tom računa o geološkoj starosti njihovog izvorišta.

Rezultate prikazuje tabela IV.

Tabela IV

Vrelo	Geološka starost izvorišta	T °C	Radioaktivitet Mache-ove jedinice	nC/l
Slovenija:				
Dobrna	Trijas	33.2	1.66	0.604
Medijske Toplice	Trijas	23.6	1.09	0.397
Rimske Toplice	Karbon	32.6	9.87	3.69
Čatež	Karbon	51.4	10.72	3.90
Laško	Trijas	35.3	1.384	0.5037
Hrvatska:				
Harina Zlaka	Karbon	33.5	11.24	4.09
Kamena Gorica	Trijas	22.5	1.357	0.4941
Tuheljske Toplice	Trijas			
Dadino vrelo		32.4	1.23	0.448
Vrelo u. bari		31.0	1.23	0.448
Krapinske Toplice	Trijas			
Jakobova kupelj		39.1	0.563	0.205
Pučka kupelj		41.4	0.696	0.253
Šemnica	Trijas	31.0	3.792	1.097
Sutinske Toplice	Trijas	35.9	1.296	0.472
Stubičke Toplice	Kreda			
Glavno vrelo		53.4	3.16	1.15
Maksimilijaneum		36.7	3.64	1.32
Vrelo kod brane		30.7	19.99	7.27
Podsused	Trijas	17.2	1.19	0.432
Zelina	Kreda	24.2	6.79	2.49
Sv. Helena	Karbon	26.0	1.97	0.541
Toplica kod Sv. Jane	Trijas	24.7	3.55	0.975
Lešće	Kreda			
Vrelo u kupalištu		34.2	9.002	3.271

Vrelo	Geološka starost izvorišta	T °C	Radioaktivitet	
			Mache-ove jedinice	nC/l
Vrelo na livadi		29.6	10.58	3.851
Vrelo kod mlina		30.2	10.58	3.850
Istarske Toplice*	Kreda			
Toplo vrelo		31.6	137.5	50.05
Vrelo u spilji		21.4	134.8	49.07
Hladno vrelo		15.3	600.2	218.0
Kruševo kod Obrovca	Eocen	20.5	0.965	0.351
Vrelo Blizanac				
Split Kupališno vrelo	Eocen	21.3	1.45	0.530
Vela Luka (Vrelo Kalac)	Kreda	16.1	2.257	0.822
Mokošica	Kreda	16.4	6.58	2.40
Bosna:				
Ilidža	Trijas	55.3	0.6249	0.2269
Blažuj	Trijas	16.5	1.672	0.6085
Kiseljak	Trijas	12.2	0.278	0.1010
Fojnica	Karbon			
Vrelo starog kupališta		29.3	9.900	3.604
Vrelo u spilji		29.6	16.79	6.11
Kaptaža u selu Banja		28.9	28.88	10.69
Kaptaža na obali Banjskog potoka		21.0	48.96	17.82
Memino vrelo		20.6	9.005	3.278
Klokoti	Karbon	17.8	10.26	3.74
Busovača	Oligocen	12.8	0.6702	0.2497
Vruća voda pod Bugojna	Karbon	25.1	5.813	2.116
Ilidža nad Hrušćicom	Karbon	19.5	2.181	0.794
Ilidža kod sela Tomina	Karbon	29.2	11.28	4.107
Smrdeljac u Jelovcu	Kreda	13.1	5.812	2.067
Gata Toplica	Trijas	36.5	4.271	1.555
Gornji Seher	Kreda	34.7	10.02	3.646
Laktaši	Trijas	30.4	0.4774	0.1738
Slatina Ilidža	Kreda	40.9	9.519	3.465
Kulaši	Serpentin	30.3	0.8273	0.3012
Vrućica kod Teslića	Serpentin			
Termalni izvor		29.4	0.7609	0.2770
Kiseljak		15.9	0.6430	0.2341
Vrelo više Grabovice		14.5	0.6275	0.2284
Kiseljak Dabravina	Trijas	17.1	0.4050	0.1474
Papratnica				
Sumporno vrelo	Trijas	12.8	1.455	0.5297
Kiseljak Orahovica	Serpentin	17.3	0.1940	0.0723
Kiseljak u Vel. Rječici	Serpentin	15.1	0.3720	0.1354
Olovo	Trijas	33.9	0.5961	0.2170
Kiseljak kod Prače				
Istočno vrelo	Karbon	14.5	3.929	1.430
Kiseljak kod Dervente	Oligocen	14.0	1.174	0.4273
Sočkovac	Serpentin	16.1	0.3503	0.1274
Bokarić	Serpentin	13.2	0.6412	0.2334
Ilidža kod Gradačca	Oligocen	21.5	1.089	0.397
Jasenički kiseljak	Eocen	7.5	1.358	0.4943
Srebrenica	Karbon			
Veliki Guber		12.4	17.19	7.02

* Posljednja određivanja iz g. 1956. i 1957.

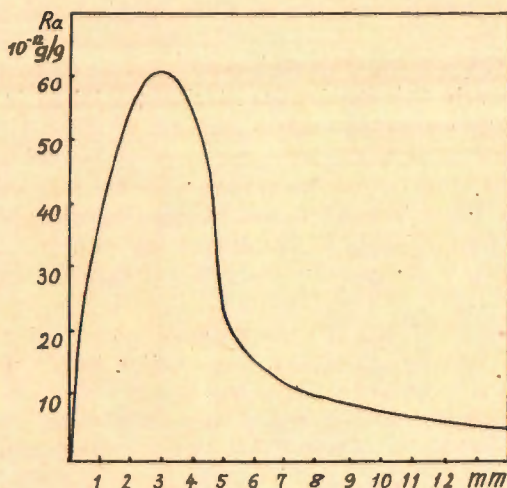
Vrelo	Geološka starost izvorišta	T °C	Radioaktivitet	
			Mache-ove jedinice	nC/l
Mali Guber		13.7	9.829	3.578
Očna voda		11.4	5.782	2.104
Velika Kiselica		12.4	9.505	3.460
Mala kiselica		14.1	7.997	2.911
Višegradska Banja	Kreda			
Sokolovića Banja		34.2	6.951	2.530
Kadijina Banja		33.7	50.50	18.38
Kiseljak kod Jabuke	Karbon	9.9	3.473	1.264
Bogušićki kiseljak	Karbon	15.2	13.52	4.920
Makedonija:				
Banjsko	Arhaik			
Glavno vrelo		71.8	4.846	1.764
Vrelo starog kupatila		56.7	4.460	1.623
Štip	Karbon			
Vrelo Ldji		66.8	42.42	15.59
Vrelo Keževica		50.3	11.57	4.213
Sonda br. 6		48.7	38.84	14.14
Sonda br. 4		64.2	45.56	16.58
Sonda br. 3		54.0	8.254	3.005
Bogoslovac	Karbon	9.4	9.194	3.346
Katlanovo Glav. vrelo	Oligocen	39.0	0.1903	0.0693
Kočane	Arhaik	52.3	8.02	2.92
Projevo	Oligocen	24.7	0.0586	0.0213
Konjsko	Arhaik			
Glavno vrelo		11.2	0.5973	0.2174
Vrelo br. 2		14.4	1.188	0.432
Gorničeto	Eocen	25.5	0.4506	0.1238
Negoračka Banja	Jura	41.6	1.788	0.651
Crna Gora				
Kalače (Rožaj)	Permokarbon	14.6	0.3168	0.1180
Kralje kod Andrijevice	Permokarbon	10.2	0.7502	0.2731
Igalo	Kreda	14.8	3.71	1.35
Ulcinj	Eocen	14.1	1.90	0.693

Iz tabele se vidi, da su vrela, koja izvire iz karbonskih i krednih terena zamjetljivo jače radioaktivna od voda, koje izvire iz slojeva, koji pripadaju drugim formacijama. Kako je stratigrafski položaj bosanskih serpentina još uvijek prijeporan, dan je on u tabeli kao takav.

Sve dosad prikazane metode za određivanje geološke starosti imaju jednu zajedničku manu, a ta je, da se mogu upotrebiti samo za određivanje geološke starosti kamenja, koje je starije od 50 milijuna godina. Ima danas međutim, metoda, kojima se u izvjesnim slučajevima mogu odrediti i mnogo manje starosti.

Određivanje radioaktiviteta morske vode pokazalo je, da ona sadrži mnogo više urana, a mnogo manje radija, nego to odgovara radioaktivnoj ravnoteži. S druge strane sadržavaju manganske konkrecije, koje nalazimo u velikim morskim dubinama, mnogo više radija, nego to odgovara u njima sadržanom uranu. H. PETERSON (1943) pokazao je, da je ta pojava nastala zbog toga, što se iz morske vode oborio i u manganskim

konkrecijama nagomilao jedan izotop torija Th^{230} (jonij), koji uz emisiju jedne α -čestice u poluvremenu od 8.0×10^4 godina prelazi u radij Ra^{226} . Na površini konkrecije, gdje se jonij upravo istaložio, pa je radij tek počeo da se stvara radioaktivnim raspadanjem jonija, bit će mu koncentracija malena. Što dublje idemo u konkreciju, količina će radija biti veća, dok u određenom sloju ne postigne svoj maksimum, koji odgovara radioaktivnoj ravnoteži između jonija i radija. Idući još dublje, sadržaj na radiju opet opada, jer jonij zbog radioaktivnog raspada pomalo nestaje, a time i tvori, iz koje nastaje radij (Vidi sl. 3). Određivanjem radija u



Sl. 3. Koncentracija radija u manganskim konkrecijama u ovisnosti o udaljenosti od površine.

raznim dubinama takove manganske konkrecije možemo da nađemo, kolika je starost dotičnog sloja, a time i brzinu, kojom takove konkrecije rastu. Ta je brzina neobično malena (0.3—1 mm u 1000 godina).

I u jezgrama izvađenim sa morskog dna (C. S. PIGGOT i W. D. URRY 1942) može se ovom metodom odrediti starost pojedinih slojeva kao i brzina sedimentacije. Ta je na pr. u Atlantskom oceanu mnogo veća (38 mg/cm^2 na godinu), nego u Pacifičkom (0.7 mg/cm^2 na godinu). W. D. URRY (1948) odredio je tom metodom i starost glacialnih gлина u Sjedinjenim državama, čime bi dobili jedan podatak više za konstrukciju hronologije diluvija. W. D. URRY (1942) dao je i matematičku formulu, po kojoj se može izračunati količina radija prisutna nakon vremena t , kad u vrijeme $t = 0$ imamo smjesu urana, jonija i radija u bilo kojem omjeru, te geološka starost iz dobivene vrijednosti.

Novija istraživanja (T. P. KOHMAN i N. SAITO 1954) pokazala su međutim, da sadržaj na radiju u jezgrama dobivenim sa morskog dna ne raste i ne opada tako pravilno, kako se to u početku očekivalo. Vjerojatno postoji vertikalna migracija radija u sedimentima morskog dna. Pokazalo se isto tako, da jonij nije u radioaktivnoj ravnoteži sa radijem. Metoda će ipak u izvjesnim slučajevima moći poslužiti,

Ovom radijevom metodom određivanja starosti mogu se odrediti starosti morskih sedimenata do 450.000 godina, dakle kroz najveći dio pleistocena.

Jedna nova metoda dopušta određivanje geološke i arheološke starosti u holocenu, a oniva se na radioaktivnom izotopu ugljika C^{14} , koji nastaje u atmosferi u visini od cca 12 km djelovanjem termalnih neutrona stvorenih kozmičkim zrakama na dušik nuklearnom reakcijom.

$N^{14} (n, p) C^{14}$

Taj se ugljik odmah oksidira na $C^{14}O_2$, koji zajedno sa $C^{12}O_2$ asimiliraju biljke, a preko njih dolazi u životinje. Kad organizmi uginu, prestaje resorpcija C^{14} , a kako C^{14} ima poluvrijeme od 5568 godina, organska tvar sadrži to manje C^{14} , što je ona starija, pa joj se iz omjera C^{12}/C^{14} može izračunati starost (*radiokarbon metoda*, W. F. LIBBY 1954).

Poteškoće kod te metode leže u činjenici, što je C^{14} vrlo slab β -emisor, pa vanjski utjecaji (kozmičke zrake i prirodni radioaktivitet okoline) utječu vrlo jako. Dosta je reći, da kod Geigerovog brojača, koji pod utjecajem vanjskih faktora daje 2—5 udaraca na minutu, savremeno drvo daje 6—8 udaraca. Time postaje naročito određivanje većih starosti nesigurno.

Organski materijal, kome određujemo starost spali se, a dobiveni ugljikov dioksid čisti se od radona, koga uvijek imade u uzorku, na taj način da se vodi u otopinu kalcijeva hidroksida i obara kao kalcijev karbonat. Taj se dobro ispere i iz njega opet oslobodi ugljikov dioksid solnom kiselinom. Sad se CO_2 posuši i uvede u evakuiranu željeznu cijev dugačku oko jedan metar i ispunjenu magnezijevom pilotinom. Cijev se ugrije na $651^{\circ}C$, pri čem se ugljikov dioksid reducira na elementarni ugljik. Kad se cijev ohladila, sadržaj se izvadi i obradi solnom kiselinom, koja otapa preostali magnezij i nastali magnezijev oksid, dok ostaje neotopljen ugljik, koji se onda stavlja u Geigerov brojač tako, da pokriva sa unutrašnje strane cijev brojača. Da bi se isključio utjecaj okoline treba Geigerov brojač zaštititi. Prirodan se radioaktivitet okoline isključuje željeznim oklopom debelim 8—10 cm, a utjecaj kozmičkih zraaka na taj način, što je Geigerov brojač sa uzorkom opkoljen sa šest drugih brojača, koji su tako spojeni, da kod svakog impulza, koji dolazi izvana, za trenutak (1 milisekundu) iskopčaju centralni brojač tako, da on broji samo udarce, koji dolaze od radioaktivnog izotopa ugljika C^{14} . Uređaj je vrlo kompliciran, pa za sada imade malo laboratorija, koji njime raspolažu. U Evropi postoje takovi uređaji u Danskoj, Poljskoj, Njemačkoj, Holandiji, Engleskoj i Norveškoj.

Da pokaže upotrebljivost radio-karbon metode dao je W. F. LIBBY (1954) niz primjera, u kojima je usporedio vrijednosti dobivene tom metodom sa starošću određenom na osnovu historijskih dokumenata ili kod drveća brojanjem godišnjih kolobara. Nekoliko njegovih podataka prikazano je u tabeli V, iz koje se vidi, da se metoda može dobro upotrebiti.

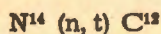
Kritiku metode, naročito za veće starosti (veće od 10.000 godina) dao je E. ANTEVS (1953). On joj prigovara da daje rezultate, koji nisu dovoljno točni, a ni dosta pouzdani, jer ima primjera, gdje su razlike izme-

Tabela V.

Predmet	Starost određena	
	drugim metodama	radio-karbon metodom
Sequoia (god. kolobari)	880	800
Sequoia (god. kolobari)	1377	1520
Egip mumija iz vremena Ptolomeja	2280	2190
Sequoia (god. kolobari)	2928	2710
Drvo (ladja) iz groba faraona Sesostrisa	3750	3621
Drvo (greda) iz groba faraona Sneferu	4575	4802
Drvo iz groba I. egipatske dinastije	5000	4888

du podataka dobivenih tom metodom i starosti određene na drugi način znatno veće. U izvjesnim slučajevima mogu se te razlike pripisati onečišćenju sa recentnim materijalom, što se kod predmeta, koji su dugo vremena ležali u zemlji, ne može isključiti.

Konačno bi mogao spomenuti još jednu radioaktivnu metodu pomoću koje se mogu odrediti vrlo male starosti (do maksimalno 100 godina). Ona se temelji na radioaktivnom raspadanju najtežeg izotopa vodika H^3 (tritij, T). Jedna četvrtina H^3 , koji dolazi u atmosferi nastaje nuklearnom reakcijom



dok ostale tri četvrtine nastaju djelovanjem kozmičkih zraka (E. L. FIREMAN 1953). Poluvrijeme raspadanja H^3 iznosi 12.46 godina, a konačni je rezultat laglje izotop helija He^3 . Za analizu treba tritij koncentrirati elektrolizom, pa se onda mjeri β -emisija H^3 pomoću Geigerovog brojača na sličan način kao i kod C^{14} . W. G. VERLY et al. (1955) određuje H^3 u maloj jonizacionoj komori od 100 ccm sadržaja. Nakon što je u komoru uveden H^3 , dodaje se običan vodik (H^2), dok tlak ne bude iznosio jednu atmosferu. Elektrometar se tad nabije na 300 volta, pa se zatim odredi jonizaciona struja. Ovdje ne možemo više govoriti o geološkoj starosti, ali ipak metoda može naći praktičnu primjenu u geologiji. Tako se može odrediti starost leda u jednome ledenjaku, a može se odrediti i razlika između juvenilne i vadozne vode, pa i vrijeme, koje vadozna voda treba da prevali put od površine zemlje do svog izvora.

Ima međutim i drugih geoloških problema, gdje nam izotopi mogu dati odgovor.

Tako se često postavlja pitanje, kojeg je podrijetla ugljikov dioksid, koji izlazi iz jedne mofete ili mineralne vode. On može da bude:

1. Juvenilni, izlučen iz magme.
2. Freatički, nastao reakcijom



u katazoni.

3. Vadozni, nastao reakcijom



4. Nastao oksidacijom organskih tvari.

U prirodi dolaze dva stalna izotopa ugljika C^{12} i C^{13} . Prvi dolazi u količini od 98.892%, drugi u količini od 1.108%.

Pokazalo se, da organizmi daju prednost lagljem izotopu ugljika C^{12} . Kod asimilacije će laglji izotop ući u većem postotku u živu materiju, dok će teži preći u vapnene kućice i oklope. Tako će omjer C^{12}/C^{13} kod karbonatnog ugljikovog dioksida biti manji (88—89), nego kod biogenog (92—93), dok će kod juvenilnog, gdje nije nastupila separacija, ležati negdje u sredini (90—91).

Iz tog se omjera može odrediti također, da li je neki ugljik koga nalazimo u kamenju organogenog ili juvenilnog podrijetla. Iz omjera C^{12}/C^{13} pokušao je K. RANKAMA (1948) da dokaže, da je zagonetna tvorevina *Corycium enigmaticum* SEDERHOLM doista fosil, pa kako kamen, u kojem je nađena ima starost od barem $1,4 \times 10^9$ godina, to bi ona spadala među najstarije fosile. Iz istog omjera zaključio je K. RANKAMA (1954 a) za bituminozne škriljavce iz Manitobe u Canadi još veću starost života na zemlji. Tako bi se početak života na zemlji od kojih 600—700 milijuna godina, kako se to dosada držalo pomaknuo na 2,4 milijarde godina unatrag.

Slično je kod sumporovodika, koji izlazi iz solfatara ili iz sumpornih vrela. I ovdje razlikujemo:

1. Juvenilni, izlučen iz magme.
2. Freatički, nastao iz pirotina reakcijom

$$FeS + SiO_2 + H_2O = FeSiO_3 + H_2S$$
 u katazoni.
3. Biogeni, nastao redukcijom sulfata, u prvom redu $CaSO_4$ uz sudjelovanje sumpornih bakterija, a u prisuću organske tvari.

U prirodi dolaze četiri stalna izotopa sumpora, od kojih su najvažniji S^{32} , koji dolazi u količini od 95,1 % i S^{34} , koji dolazi u količini od 4,2 %.

I ovdje se pokazalo, da organizmi daju prednost lagljem izotopu sumpora (K. RANKAMA 1952 i A. P. VINOGRADOV et al. 1956). Omjer S^{32}/S^{34} imat će kod juvenilnog sumporovodika vrijednost 22,15—22,30, kod freatičkog 21,90—22,25, a kod biogenog 22,30—22,70. Na taj je način moguće iz omjera sumpornih izotopa odlučiti o načinu postanja sumporovodika u nekoj sumpornoj vodi.

Jedan daljnji geokemijski problem, koji je specijalno za nas interesantan, je pitanje postanja naših boksitnih nalazišta. Na tom se problemu kod nas dosta radilo još od M. KISPATIĆA i F. TUĆANA. U najnovije vrijeme zastupa H. IVEKOVIĆ (1953) mišljenje, da su boksiti nastali u jezerima taloženjem, dok ja zastupam mišljenje (MIHOLIĆ 1956), da su nastali na suhom procesom lateritizacije.

I u ovom bi slučaju određivanje omjera izotopa moglo odlučiti, koja je teorija o postanku boksita ispravna. Tu se radi o omjeru kisikova izotopa O^{16}/O^{18} , od kojih O^{16} dolazi normalno u količini od 9,759%, a O^{18} u količini od 0,2039%. Poznato je, da kod taloženja ferihidroksida oksidacijom fero-spojeva u vodama sudjeluju organizmi (željezne bakterije). Za razliku od ugljika i sumpora organizmi daju prednost težem izotopu kisika, pa je omjer O^{16}/O^{18} kod taloga nastalih u vodi djelovanjem organizma manji (494—496), dok je kod rudača nastalih anorganskim procesima na zraku veći (504). To isto vrijedi i za taloge aluminijevog hidroksida nastalih u vodi, odnosno na zraku.

Omjer O^{16}/O^{18} može se u izvjesnim slučajevima upotrebiti i kao *geološki termometar*. Pokazalo se, da je taj omjer manji kod kalcijevog karbonata, koji se izlučio kod obične temperature, a veći kod kalcijevog karbonata, koji se izlučio kod više temperature. To nam daje mogućnost, da odredimo, da li se neka vapnena sedra izlučila iz običnih ili iz termalnih voda, pa čak i kolika je bila temperatura terme, iz koje se sedra izlučila. Mi na pr. imamo u Dalmaciji na nekoliko mjesta naslage sedre (Novigradsko more, Vela Luka na Korčuli), a da danas još ne možemo reći, radi li se tu o slatkovodnim ili termalnim tvorevinama.

U hidrologiji postavlja se katkad pitanje, da li je neka mineralna voda juvenilna ili vadozna. U literaturi spomenut je niz kriterija, po kojima bi se moglo odgovoriti na to pitanje, ali ni jedan baš nije jako uvjerljiv. Za mnoge naše mineralne vode navodi se, da su juvenilnog podrijetla, a da se za to ne daju baš nikakovi dokazi. Danas je moguće i na to pitanje odgovoriti: Omjer O^{16}/O^{18} manji je kod juvenilnih, nego kod vadoznih voda.

Na još jedno pitanje može nam omjer O^{16}/O^{18} odgovoriti, a to je, da li se kod kristaliničnog kamena radi o eruptivnom ili sedimentnom kamenu. U prvom slučaju omjer iznosi 492 — 494, a u drugom 496 — 500. Tako možemo da odlučimo, da li se radi o ortognajsu ili o paragnajsu.

Na koncu dotaknuo bih se još jednog pitanja, koje od najstarijih vremena zanima čovječanstvo, a to je pitanje postanka života na zemlji. To je do nedavna bilo područje fantazije, a još pred osamdeset godina je rekao njemački fiziolog E. du BOIS-REYMOND (1882), da na to pitanje čovjek ne će nikada moći odgovoriti (*Ignoramus et ignorabimus*).

Mi smo i danas još daleko, da na to pitanje odgovorimo, ali su u najnovije vrijeme postavljene neke hipoteze, koje će se moći i verificirati, a koje daju osnovicu, na kojoj će se odgovor jednom moći bazirati.

1. Iz omjera C^{12}/C^{13} u nekim arhajskim bituminoznim škriljancima zaključio je K. RANKAMA (1948), da je život na zemlji postojao barem 2,4 milijarde godina.

2. H. C. UREY (1952) došao je do zaključka, da je prvobitna zemljina atmosfera bila sasvim drugačije sastavljena, nego današnja i da se sastojala iz metana, amonijaka, vode i vodika, da je dakle bila redukciona atmosfera. Promjena u današnje stanje nastupila je pred nekih 700 — 800 milijuna godina i to na taj način, što se vodik (i helij) postepeno izgubili u svemir, a i voda se u višim slojevima atmosfere disociirala pod utjecajem ultravioletnih zraka sa sunca, pa se i tu izgubio vodik, dok je kisik kao teži plin ostao. Tako je postepeno zemljina atmosfera iz redukcione postala oksidaciona.

Taj prvobitni sastav zemljine atmosfere od bitnog je značenja za sintezu organske tvari na zemlji, koja je moguća samo u reduktivnoj atmosferi.

3. Na pretpostavci te primordijalne zemljine atmosfere izvršio je S. L. MILLER (1955) pokuse tako, da je pustio da kroz smjesu metana, amonijaka, vode i vodika prolazi električna iskra ili tiho električno izbijanje za vrijeme od jednog tjedna. Dobiveno je 25 aminokiselina, zatim glikolna, mliječna, mravinja, octena i propionova kiselina, dakle niz tvari, koje izgrađuju organizme ili u njima dolaze.

Moje je mišljenje, da bi u gornjem modelu stvaranja organske tvari kao preduvjeta za stvaranje života na zemlji električno izbijanje trebalo zamijeniti djelovanjem radioaktivnih tvari. Radioaktivitet zemlje bio je tada znatno veći od današnjeg, a sve organske tvari u arhajskim slojevima pokazuju znatan sadržaj na uranu. Treba se samo sjetiti arhajskog ugljena u Švedskoj i bituminoznih slojeva u južnoafričkom Randu. Vrlo je dakle vjerojatno, da su prvi organizmi na zemlji iskorištavali radioaktivitet za svoje životne procese.

Takovi su se organizmi javljali i kasnije u nekim geološkim periodama u većim količinama i to redovno u anaerobnim prilikama, naročito u karbonu i kredi. Naša istraživanja radioaktiviteta mineralnih voda pokazala su, da su baš vode takovih slojeva obično jako radioaktivne, iz čega se indirektno može zaključiti na akumulaciju urana u bituminoznim škriljavcima karbonskim i krednim.

Jugoslavenske akad. znanosti i umjetnosti
Balneološko-klimatološki institut
Zagreb

LITERATURA

- AHRENS, L. H. (1946): Determination of the age of minerals by means of the radioactivity of rubidium. *Nature*, 157, 269.
- AHRENS, L. H. i EVANS, R. R. (1948): The radioactive decay constants of K^{40} as determined from the accumulation of Ca^{40} in ancient minerals. *Phys. Rev.*, 74, 279—286.
- AHRENS, L. H. (1950): *Spectrochemical Analysis*. Cambridge, Mass. Str. 185—186.
- AHRENS, L. M. (1951): The feasibility of a calcium method for the determination of geologic age. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1, 312—316.
- ALDRICH, L. T. i NIER, A. O. (1948): Argon 40 in potassium minerals. *Phys. Rev.*, 74, 876—877.
- ALDRICH, L. T. et al. (1952): Mineral age measurement: Mass spectrometric determination of Rb^{87} and Sr^{87} in lepidolites. *Bull. Geol. Soc. America*, 63, 1230.
- ANTEVS, E. (1953): Geochronology of the deglacial and neothermal ages. *Journal of Geology*, 61, 195—230.
- ARROL, W. J., JACOBI, R. B. i PANETH, F. A. (1942): Meteorites and the age of the solar system. *Nature*, 149, 235.
- BÄHNISCH, I., HUSTER, E. i WALCHER, W. (1952): Die Halbwertszeit und Zerfallsschema von Rubidium 87. *Naturwiss.*, 39, 379—380.
- BARTH, T. F. W. (1952): *Theoretical Petrology*. A Textbook on the origin and the evolution of rocks. New York.
- BOLTWOOD, B. B. (1907): The ultimate disintegration products of radioactive elements. II. The disintegration products of uranium. *Amer. J. Sci.*, [4] 23, 77—88.
- BOTTEMA, J. A. (1935): Over de quantitative bepaling van kleine hoeveelheden radium in gesteenten. *Chem. Weekblad*, 32, 482—486.
- BRANDT, A. (1879): Числове рабноѣне жиботныхъ въ борбѣ за существование С. Петербургъ. Стр. 18.
- BUFFON, G. L. L. (1749): *Époques de la nature*. Oeuvres complètes. Sv. I. Paris 1867. Str. 436.
- CHLOPIN, W. i LUKASUK, A. (1926): Ein neuer einfacher Apparat zur quantitativen Bestimmung von Helium in natürlichen Gasgemischen und Mineralien. *Ber.*, 58, 2392—2396.
- CUER, P. i LATTES, C. M. G. (1946): Radioactivity of samarium. *Nature*, 158, 197—198.

- CURRAN, S. C., DIXON, D. i WILSON, H. W. (1951): Natural radioactivity of rubidium. *Phys. Rev.*, **84**, 151—152.
- CURRAN, S. C. (1953): The determination of geologic age by means of radioactivity. *Quarterly Reviews*, **7**, 1—18.
- DAVIDSON, C. F. (1952): The origin of the gold-uranium ores of the Witwatersrand. *Mining Mg. (London)*, **88**, 73—85.
- DAVIS, G. L. i ALDRICH, L. T. (1953): Determination of the age of lepidolites by the method of isotope dilution. *Bull. Geol. Soc. America*, **64**, 379—380.
- DU BOIS-REYMOND, E. (1882): Die sieben Welträtsel. Leipzig
- EKLUND, S. (1946): Studies in nuclear physics. Excitation by means of X-rays. Activity of Rb⁸⁷. *Arkiv Mat. Astron. Fysik*, **A 33**, No. 14.
- ELLSWORTH, H. V. (1930): Four stages in the alteration of the Villeneuve uraninite. *Amer. Min.*, **15**, 455—460.
- ERLENMEYER, H., OPPLINGER, W., STIER, K. i BLUMER, M. (1950): Die Bestimmung von Uran in Gesteinen. *Helv. Chim. Acta*, **33**, 25—36.
- FAUL, H. (1954): Nuclear Geology. New York.
- FIREMAN, E. L. (1953): Measurement of the (n,H³) cross section in nitrogen and its relationship to tritium production in the atmosphere. *Phys. Rev.*, **91**, 922—926.
- FØEYN, E. (1937): Weathering of uranium minerals. *Norsk. Geol. Tids.*, **17**, 197—202.
- FREISE, F. W. (1937): Das Vorkommen seltener Metalle in brasilianischen Lagerstätten. *Z. prakt. Geol.*, **45**, 94—101.
- FRIEDLANDER, G. F. i KENNEDY, J. W. (1949): Introduction to Radiochemistry. New York.
- FRICTE, K. i STRASSMANN, F. (1952): Bestimmung des geologischen Alters mit der Kalium-Argon Methode. *Naturwiss.*, **39**, 522—523.
- GENTNER, W., GOEBEL, K. i PRÄG, R. (1954): Argonbestimmungen an Kaliummineralien. III Vergleichende Messungen nach der Kalium-Argon- und Uran-Helium-Methode. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **5**, 124—133.
- GOLDSCHMIDT, V. M. (1954): Geochemistry. London. Str. 243.
- GORDON, L., WANSELOW, C. H. i WILLARD, H. H. (1949): Precipitation of thorium from homogenous solution. *Anal. Chem.*, **21**, 1323—1325.
- HAENNY, CH., NAJAR, M. i GAILLOUD, M. (1949): Contribution à l'étude de la radioactivité du samarium. *Helv. Phys. Acta*, **22**, 611—614.
- HAHN, O. i WALLING, E. (1938): Ueber die Möglichkeit geologischer Altersbestimmung rubidiumhaltiger Mineralien und Gesteinen. *Z. anorgan. Chem.*, **236**, 78—82.
- HAXEL, O. i HOUTERMANS, F. G. (1948): Die gleichzeitige Emission zweier Elektronen beim radioaktiven Zerfall von Rubidium 87. *Z. Physik*, **124**, 705—713.
- HECHT, F. (1928): Studium über die exakte Bestimmung des Thoriums nach Fällung als Subphosphat. *Z. anal. Chem.*, **75**, 28—39.
- HERASYMENKO, P. (1928): Electroreduction of uranyl salts by means of the mercury dropping cathode. *Trans. Faraday Soc.*, **24**, 272.
- HERNEGGER, F. i KARLIK, B. (1935): Die quantitative Bestimmung sehr kleiner Uranmengen und der Urangehalt des Meerwassers. *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien. Mathem.-naturwiss. Klasse. Abt. IIa*, **144**, 217—223.
- HERZOG, L. F. i PINSON, W. H. (1956): Rubidium/strontium gae, elemental and isotopic studies of stony meteorites. *Amer. J. Sci.*, **254**, 555—566.
- HOFFMANN, J. (1939): Uran in Gesteinen und Sedimenten des Erzgebirgsbruches. *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien. Mathem.-naturwiss. Klasse. Abt. IIa*, **148**, 189—205.
- HOFFMANN, J. (1940): Uran im Quellengebiet von Franzensbad. *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien. Mathem.-naturwiss. Klasse. Abt. IIb*, **149**, 103—114.
- HOLMES, A. (1936): Analyses of Tertiary igneous rocks from Antrim and Staffa. *Proc. Roy. Irish Acad.*, **46 B**, 89—94.

- HOLMES, A. i PANETH, F. A. (1936): Helium ratios of rocks and minerals from the diamond pipes of South Africa. *Proc. Roy. Soc., A* 154, 385—413.
- HURLEY, P. M. i GOODMAN, C. (1941): Helium retention in common rock minerals. *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 52, 545—560.
- HURLEY, P. M., LARSEN, E. S. Jr. i GOTTFRIES, D. (1956): Comparison of radiogenic helium and lead in zircon. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 9, 98—102.
- INGHRAM, M. G., HESS, D. C. i HAYDEN, R. J. (1948): Isotopic composition of samarium. *Phys. Rev.*, 73, 189.
- INGHRAM, M. G., BROWN, H., PATTERSON, C. i HESS, D. C. (1950): Branching ratio of potassium 40 radioactive decay. *Phys. Rev.*, 80, 916—917.
- IVEKOVIC, H. (1953): O genezi boksita. *Rad Jugosl. Akad.*, 296, 169—183.
- JOLY, J. (1924): The radioactivity of rocks. *J. Chem. Soc.*, 125, 897—907.
- KARMALKAR, P. K. (1956): Određivanje geološke starosti eruptivnog kamena pomoću olovne metode. *Rukopis*.
- KEEVIL, N. B. (1941 a): Helium retentivities in minerals. *Amer. Min.*, 26, 403—404.
- KEEVIL, N. B. (1941 b): The unreliability of the helium index in geological correlation. *Univ. Toronto Studies. Geol. Series*, 46, 39—87.
- KEEVIL, N. B. (1939): The calculation of geological age. *Amer. J. Sci.* 237, 195—214.
- KEMMERICH, M. (1949): Die Halbwertszeit von Rubidium. *Z. Physik*, 126, 339—409.
- KIESS, C. C. (1922): Wave-length measurements in the arc spectra of neodymium and samarium. *Bur. Standards Sci. Papers*, 18 201—219.
- KOHMAN, T. P. i SAITO, N. (1954): Radioactivity in geology and cosmology. *Annual Review of Nuclear Science*, 4, 401—462.
- KOHMAN, T. P. (1956): Extinct natural radioactivity: Possibilities and potentialities. *Annals New York Acad. Sci.*, 62, 503—542.
- KURODA, K. i YOKOYAMA Y. (1948): On the equilibrium of the radioactive elements. I. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 21, 52—58.
- KURODA, K. YOKOYAMA, Y. (1953): Determination of thoron in mineral waters. *Anal. Chem.*, 25, 832—835.
- KURODA, P. K. (1955): On the isotopic constitution of radium (Ra^{223}/Ra^{226}) in uranium minerals and recent problems of geochronology. *Annals New York Acad. Sci.*, 62, 177—208.
- LEWIS, G. M. (1952): Natural radioactivity of rubidium. *Phil. Mag.*, [7] 43, 1070—1074.
- LIBBY, W. F. (1954): Radiocarbon dating. *Endeavour*, 13, 5—16.
- LÓPEZ de AZCONA, J. M. (1941): Estudio espectroquímico de las «tierras raras». *Bol. Inst. geol. min. España*, 55, 277—433.
- LÓPEZ de AZCONA, J. M. (1948 a): Perdida de elementos y errores en las medidas de edades. *Anal. Fis. Quím.*, B 5, 571—576.
- LÓPEZ de AZCONA, J. M. (1948 b): Interpretación geofísica de las valoraciones isotópicas de los plomos comunes. *Rev. Real. Acad. Ciencias, Madrid*, 42, 393—420.
- MACGREGOR, M. H. i WIEDENBECK, M. L. (1952): Decay of rubidium 87. *Phys. Rev.*, 86, 420—421.
- MATTAUCH, J. (1947): Stabile Isotope, ihre Messung und ihre Verwendung. *Angew. Chem.*, A 59, 37—42.
- MAYNE, K. I. (1956): Terrestrial helium. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 9, 174—182.
- MIHOLIĆ, S. (1931): Kemijsko istraživanje jednih voda u Jugoslaviji. *Glasnik Hem. društva Jugosl.*, 5, 155—177.
- MIHOLIĆ, S. (1950): Determination of the age of igneous rocks. *J. Chem. Soc.*, 1950, 3402—3405.
- MIHOLIĆ, S. (1951): Beitrag zur Bestimmung von Spurenelementen in Gesteinen. *Mikrochemie*, 36/37, 393—397.

- MIHOLIĆ, S. (1953): Određivanje geološke starosti kamenja radioaktivnim metodama. Rad Jugosl. akad., 292, 33—55.
- MIHOLIĆ, S. (1956): Die Entstehung der Bauxite auf Kalk. Berg- und Hüttenmännische Monatshefte, 101, 38—40
- MILLER, S. L. (1955): Production of some organic compounds under possible primitive earth conditions. J. Amer. Chem. Soc., 77, 2351—2361.
- MOORE, R. B. et al. (1923): Analytical Methods for Certain Metals. U. S. Bureau of Mines Bull. 212. Washington. Str. 51 seq.
- NICOLAYSEN, L. O. (1954): Age determinations on African pre-Cambrian minerals. Ph. D. thesis. Princeton Univ. Princeton, N. J.
- NIER, A. O. (1939): The isotopic constitution of radiogenic leads and the measurement of geological time. II. Phys. Rev., 55, 153—163.
- PANETH, F. A. i PETERS, K. (1926): Ueber die Verwandlung von Wasserstoff in Helium. Ber., 59, 2039—2048.
- PANETH, F. i KOECK, W. (1931): Heliumuntersuchungen. X. Ueber eine Methode zur Messung kleinster Radiummengen. Z. physikal. Chem., Bodestein-Festband, 145—161.
- PANETH, F. A. i URRY, W. D. (1931): Heliumuntersuchungen, VIII Ueber eine Methode zur quantitativen Bestimmung kleinster Heliummengen. Z. physikal. Chem., A 152, 110—126.
- PANETH, F. A. (1953): The micro-analysis of the inert gases. Endeavour, 12, 5—17.
- PANETH, F. A., REASBECK, P. i MAYNE, K. I. (1953): Production by cosmic rays of helium 3 in meteorites. Nature, 172, 200—201.
- PAPISH, J. i HOAG, L. E. (1927): The detection of uranium by a photoluminescent test. Proc. Nat. Acad. Sci., 13, 726—728.
- PATTERSON, C. (1956): Age of the meteorites and the earth. Geochim. et Cosmochim. Acta, 10, 230—237.
- PEIXOTO, F. i GUIMARAES, D. (1953): Problemas de cronogeologia. Instituto de pesquisas radioativas. Publicação No 1. Belo Horizonte.
- PERRIN, R. i ROUBAULT, M. (1939): Le granite et les réactions à l'état solide. Bull. Service de la carte géol. de l'Algérie. 5e Série, No 4. Alger.
- PETERSSON, H. (1943): Manganese nodules and the chronology of the ocean floor. Göteborgs kungl. vetenskaps- och vitterhets-samhälles handlingar, [7], B 2. No. 8. Göteborg.
- PIGGOT, C. S. i URRY, W. D. (1942): Time relations in ocean sediments. Bull. Geol. Soc. America, 53, 1187—1210.
- RAGUIN, E. (1946): Géologie du granite. Paris.
- RANKAMA, K. (1948): New evidence of the origin of pre-Cambrian carbon. Bull. Geol. Soc. America, 59, 389—416.
- RANKAMA, K. (1952): Isotope geology of sulfur. Bull. comm. géol. Finlande, 157, 13—25.
- RANKAMA, K. (1954 a): Origin of carbon in some early pre-Cambrian carbonaceous slates from Southeastern Manitoba, Canada. Bull. comm. géol. Finlande, 166, 5—20.
- RANKAMA, K. (1954 b): Isotope Geology. London.
- RODDEN, C. J. (1949): Determination of naturally occurring radioactive elements. Anal. Chem., 21, 327—335.
- RODDEN, C. J. i WARF, J. C. (1950): Analytical Chemistry of the Manhattan Project. New York. Str. 586—610.
- SAHAMA, TH. G. i VÄHÄTALO, V. (1939): The rare earth content of wilkite. Bull. comm. géol. Finlande, 125, 97—109.
- SMITS, F. i GENTNER, W. (1950): Argonbestimmungen an Kalium-Mineralien. I. Bestimmungen an tertiären Kaliumsalzen. Geochim. et Cosmochim. Acta, 1, 22—27.
- SNIADOCKI, J. (1804): Teorya jestestw organicznych. Wilna. Str. 40.
- STRUBL, R. (1938): The estimation of uranium and other heavy metals in the excess of iron. Collection Czechoslov. Chem. Commun., 10, 466—474.
- STRUTT, R. J. (1908): On the accumulation of helium in geological time. Proc. Roy. Soc., A 81, 272—277.

- STRUTT, R. J. (1909): The leakage of helium from radio-active minerals. Proc. Roy. Soc., A 82, 166—169.
- STRUTT, R. J. (1910 a): The accumulation of helium in geological time. II. Proc. Roy. Soc., A 83, 96—99.
- STRUTT, R. J. (1910 b): Measurements of the rate at which helium is produced in thorianite and pitchblende, with a minimum estimate of their antiquity. Proc. Roy. Soc., A 84, 379—388.
- THOMPSON, F. C. i ROWLANDS, S. (1943): Dual decay of potassium. Nature, 152, 103.
- THOMSON, S. J. i MAYNE, K. I. (1955): The ages of three stony meteorites and a granite. Geochim. et Cosmochim. Acta, 7, 169—176.
- UNKOVSKAJA, V. (1941): Determination de faible quantités d' uranium par le procédé de fluorescence. Докладу АН СССР 29, 380—383. Cit. по Chem. Abs., 35, 5059.
- UREY, H. G. (1952): The Planets. New Haven.
- URRY, W. D. (1936 a): Determination of radium content in rocks. J. Chem. Physics, 4, 40—48.
- URRY, W. D. (1936 b): Determination of thorium content in rocks. J. Chem. Physics, 4, 34—40.
- URRY, W. D. (1942): The radio-elements in non-equilibrium systems. Amer. J. Sci. 240, 426—436.
- URRY, W. D. (1948): The radium content of varved clay and a possible age of the Hartford, Connecticut, deposits. Amer. J. Sci., 246, 689—700.
- VERLY, W. G., BRICTEUX-GRÉGOIRE, S., KOCH, G. i ESPREUX, G. (1955): Determination du hydrogène radioactif. Bull. soc. chim. Belges, 64, 491—501.
- VERNADSKI, V. I. (1927): Очерки геохимии. Москва. Стр. 194.
- VINOGRADOV, A. P. (1933): Химический элементарный состав организмов и периодическая система Д. И. Менделеева. Природа, 22, No 8—9, 28—36.
- VINOGRADOV, A. P. (1934): Химический элементарный состав организмов моря. I. Труды Биогеохимической лабор. Акад. наук СССР, 3, 65—278.
- VINOGRADOV, A. P. (1935): Химический элементарный состав организмов моря. II. Труды Биогеохимической лабор. Акад. Наук СССР, 4, 5—225.
- VINOGRADOV, A. P. (1944): Химический элементарный состав организмов моря. III. Труды Биогеохимической лабор. Акад. Наук СССР, 6, 5—273.
- VINOGRADOV, A. P. et al. (1956): Изотопный состав серы в связи с вопросом о возрасте пиритов осадочного генезуса. Геохимия, 1, 98—105.
- WAHL, W. (1942): Die Bedeutung der Isotopenforschung für die Geologie. Geol. Rundschau, 32, 550—562.
- WASSERBURG, G. J. i HAYDEN, R. J. (1955): A⁴⁰—K⁴⁰ dating. Geochim. et Cosmochim. Acta, 7, 51—60.
- WICKMAN, F. E. (1942): On the emanating power and the measurement of geological time. Geol. Fören. Förhandl., 64, 465—476.
- WICKMAN, F. E. (1943): Can the »lead method« be used in igneous rocks? Arkiv Kemi, Mineral. Geol., 16 A, No. 23.
- WICKMAN, F. E. (1944): A graph for the calculation of the age of minerals according to the lead method. Sveriges geol. unders., Ser. C, 458, 1—6.
- WICKMAN, F. E. (1948): Isotope ratios: a clue to the age of certain marine sediments. Journal of Geology, 56, 61—66.
- ZAMBONINI, F. (1911): Sull' applicazione del tenore in uranio e piombo di alcuni minerali all' determinazione dell' età delle rocce che li contengono. R. R. Accad. Lincei, [5] 20, II, 131—138.

ABSTRACT
NUCLEAR GEOLOGY
by
Stanko Miholić

A review of some problems of nuclear geology is presented. There is first the determination of geologic age of igneous rocks by methods based on the disintegration of natural radionuclides. The geologic age of igneous rocks has been calculated by the lead and strontium methods from gross analyses of rocks from Yugoslavia, Sweden and Switzerland. An attempt was made by the author some time ago to construct a method for the determination of geological age of sediments based on the biogenic accumulation of certain elements in deposits belonging to different formations. To investigate this matter further, the radioactivity of a number of Yugoslav mineral waters has been determined, and the values compared with the geologic age of the deposits, from which they flow. It was found that waters with the highest radioactivity issue from deposits belonging to the Carboniferous and Cretaceous.

Isotope ratios of carbon and sulphur now give us a possibility to determine the origin of carbon dioxide and hydrogen sulphide contained in different mineral waters. The isotope ratio of oxygen might offer answers to important questions concerning the origin of bauxite, as its origin is still controversial.

Balneological Institute
of the Yugoslav Academy of Sciences
Zagreb, Croatia