

Tadeusz DEPOCICH

Oznaczenia wieku bezwzględnego za pomocą wolumetrycznej odmiany metody K-Ar stosowanej w Instytucie Geologicznym

WSTĘP

Pierwsze oznaczenia wieku bezwzględnego metodą potasowo-argonową rozpoczęto w Polsce w 1962 r. w Zakładzie Złóż Pierwiastków Rzadkich i Promieniotwórczych Instytutu Geologicznego. Pomiarów argonu dokonywano wolumetrycznie na aparacie zbudowanym przez J. Boruckiego (1964).

Korzystając z tego aparatu J. Borucki wykonał szereg datowań skał krystalicznych Polski i Mongolii. Większość oznaczeń z terenu Polski została wykonana dla granitoidów dolnośląskich (J. Borucki, 1966) z tym, że były to przeważnie oznaczenia pojedynczych próbek pobranych z poszczególnych masywów.

W 1966 r. korzystając między innymi z dotychczasowych doświadczeń J. Boruckiego ukończyłem budowę nowego aparatu argonowego, w którym zastosowałem szereg oryginalnych rozwiązań, co umożliwiło znaczne zwiększenie precyzji oznaczeń, przy równoczesnym uproszczeniu i skróceniu toku analitycznego.

Na aparacie tym wykonano szereg oznaczeń wieku bezwzględnego skał krystalicznych Polski. Wyniki tych oznaczeń nie były dotychczas publikowane, gdyż mimo bardzo dobrej ich powtarzalności uważałem, że mogą one być obciążone ewentualnym błędem systematycznym i przed opublikowaniem należy je skontrolować w innych laboratoriach.

Oznaczenia kontrolne zostały wykonane w laboratoriach francuskich metodą K — Ar za pomocą rozcieńczenia izotopowego oraz metodą Rb — Sr. Wskazały one na ogół dobrą zgodność (w granicach błędu samej metody) z oznaczeniami wykonanymi przeze mnie.

Obecnie przygotowywane są do druku wszystkie wykonane dotychczas prace, a niniejszy artykuł jako wstępny ma na celu zaznajomienie czytelnika z metodą i problematyką oznaczeń wieku bezwzględnego za pomocą wolumetrycznej odmiany metody K — Ar, stosowanej w Instytucie Geologicznym.

METODA OZNACZEŃ

Oznaczenia wieku bezwzględnego metodą K — Ar dokonuje się przede wszystkim na wydzielonych ze skały minerałach potasowych. Z punktu widzenia geochronologii najkorzystniejsze są minerały, które odznaczają się dużą zawartością potasu oraz powszechnością występowania. Chcąc poprawnie określić wiek rzeczywisty tych minerałów muszą one spełniać dwa podstawowe warunki: w chwili powstania nie mogą zawierać argonu i od chwili powstania do momentu pomiaru muszą stanowić dla potasu i argonu układ zamknięty.

Oznaczenia wieku bezwzględnego metodą K — Ar wykonuje się najczęściej na takich minerałach skałotwórczych jak: biotyt, muskowit, skałenie potasowe, amfibole i pirokseny zawierające potas, a z minerałów osadowych — glaukonit. W wyniku przemiany promieniotwórczej potasu powstały argon pozostaje w sieci krystalicznej minerału na miejscu atomów potasu. Jak wynika z szeregu prac doświadczalnych, siła wiązania argonu przez sieć krystaliczną tych minerałów jest bardzo wysoka — rzędu wiązań chemicznych. O ile minerał nie podlegał późniejszym przemianom wtórnym, gwarantuje to w zasadzie całkowite zachowanie w nim argonu popromieniotwórczego. Szczególnie silnie wiąże argon skałenie potasowe. W praktyce jednak okazuje się, że wiek oznaczony na skałeniach jest częstokroć nieco niższy w stosunku do oznaczeń wykonanych na innych minerałach pochodzących z tej samej skały. Ma to miejsce często w utworach grubokrystalicznych i o charakterystyczne w skałach, które nie podlegały późniejszym procesom przeobrażeniowym. Wiąże się to przypuszczalnie z uwolnieniem przez sieć krystaliczną skałeni pewnej ilości zawartego w nich argonu w procesach pomagmowych.

Przyczyn tych zjawisk należy upatrywać w podatności skałeni potasowych na zmiany wtórne w wyniku zmian warunków fizykochemicznych w stosunku do pierwotnego środowiska krystalizacji. Zagadnienie to szerzej omówił J. Borucki (J. Borucki, M. Sałdan, 1965). Wchodzą tu w grę przede wszystkim takie procesy, jak wtórne odmieszanie i tryklinizacja skałeni, powodujące zmianę sieci przestrzennej tych minerałów.

W wielu przypadkach wyseparowanie ze skały jakichkolwiek minerałów następuje duże trudności lub jest wręcz niemożliwe. Ma to miejsce na ogół przy drobnokrystalicznych skałach żyłowych i wylewnych. Zależy wtedy konieczność wykonywania datowań na całej skale.

Datowania takie, mimo że są wykonywane na mieszaninie minerałów, i to często, jak w przypadku porfirów głównie skałeniowych, dają na ogół dobre wyniki, zgodne z wiekami rzeczywistymi. Tłumaczyć można to tym, że skały te tworząc się przypowierzchniowo bądź na powierzchni, krystalizowały w warunkach fizykochemicznych zbliżonych do stanu równowagi w stosunku do warunków, w jakich później pozostawały.

Z moich doświadczeń wynika, że przy oznaczeniach tego rodzaju skał nawet wtórnie przeobrażonych, jeśli są to przeobrażenia typu hydrotermalnego, uzyskuje się dobre zgodności ze skałami świeżymi. Można to tłumaczyć tym, że działalność roztworów hydrotermalnych, która przebiega towarzyszy tego rodzaju przejawom magmatyzmu, jest niemal współczesna tym utworom, tak że interwał czasowy mieści się w granicach błędów samej metody oznaczeń.

Minerały przeznaczone do oznaczeń wieku bezwzględnego wydziela się ze skały po jej uprzednim skruszeniu i rozdrobnieniu ogólnie znanymi metodami, a więc na drodze elektromagnetycznej, flotacyjnej lub w cieczach ciężkich. Z wydzielonej próbki odbiera się na drodze kwartowania 3÷5 g materiału, który przeznacza się na wykonanie oznaczeń potasu. Pozostała część służy do oznaczeń argonu, które przeprowadza się na próbkach 5÷10-gramowych.

Bardzo istotne jest, by zarówno próbki na oznaczenie potasu, jak i argonu były reprezentatywne, dlatego też muszą one być zawsze odbierane na drodze starannego kwartowania. Szczególnie ważne jest to przy minerałach łuszczykowych, niedostatecznie oczyszczonych od pozostałych minerałów, które z reguły jako izometryczne w mieszaninie z łuszczykami łatwo ulegają mechanicznemu rozdziałowi. Doświadczalnie stwierdziłem, że w przypadku niedostatecznie wyseperowanych próbek łuszczykowych, przy niewłaściwym odbiorze próbek, wynikające stąd różnice w oznaczonych wiekach mogą dochodzić nawet do 20%.

Oznaczenia potasu wykonywane są w Pracowni Analitycznej Zakładu Ziół Pierwiastków Rzadkich i Promieniotwórczych IG metodą czterofenyloboranową i nadchlórenową, specjalnie przystosowanymi dla celów geochronologicznych. Każde oznaczenie potasu wykonuje się co najmniej dwójnie.

OZNACZENIA ARGONU

Schemat aparatu do oznaczeń argonu przedstawiono na fig. 1. Dla każdej części aparatu istnieje możliwość uzyskania próżni rzędu 2×10^{-7} tora. Kontrola aktualnego stanu próżni dokonuje się za pomocą sondy jonizacyjnej, ponadto można ją również sprawdzić przy pomocy pomiarów na próżniomierzu Mc Leoda.

Badaną próbkę (około 5÷10 g) umieszcza się w tyglu kwarcowym, ogrzewanym wewnątrz spirala molibdenową o średnicy 0,5 mm. Tygiel ten zamocowuje się na elektrodach w dolnej części komory reakcyjnej. Komora wykonana jest ze stali i składa się z dwóch części z nożowym zamknięciem na uszczelkę aluminiową. W pokrywie komory poprzez szkło molibdenowe wpuszczone są elektrody, na których zamocowuje się poszczególne grzejniki. Oprócz tygla z próbką w górnej części komory umieszczony jest piec wapniowo-tytanowy — (Ca—Ti), wypełniony metalicznym wapniem oraz gąbką tytanową. Piec ten, wykonany z kwarcu, ogrzewany jest wewnątrz spirala wolframową. Przy zakładaniu próbek, w piecu — (Ca—Ti) wymienia się również każdorazowo wapń i gąbkę tytanową.

Po zamknięciu komory reakcyjnej, cały aparat odpompowuje się do próżni wstępnej, a następnie wysokiej, z równoczesnym wygrzewaniem poszczególnych elementów takich jak: 1 — węgiel — C, w temp. 400°C przez 20 min, 2 — piec — (Ca—Ti) w temp. 800°C przez 30 min, 3 — próbkę w temp. 250°C przez 1 godz.

Wymrażarki W_1 i W_2 zalewamy następnie ciekłym azotem i prowadzimy pompowanie aż do uzyskania próżni w całym aparacie rzędu $2 - 5 \times 10^{-7}$ tora. Po uzyskaniu wymaganej próżni, komorę reakcyjną odcinamy od układu pompującego i stopniowo (w czasie około 20 min.) podnosimy temperaturę pieca, w którym znajduje się próbka, do około 1400°C.

W temperaturze tej zachodzi dokładnie stopienie próbki, a tym samym całkowite uwolnienie zawartych w niej gazów i wody. Następnie włączamy i podnosimy temperaturę pieca — (Ca—Ti) na 10 min. do temp. 800°C, po czym w czasie 20 min. stopniowo obniżamy ją do temperatury 400°C, utrzymując ją na tym poziomie jeszcze przez 10 min. W warunkach tych następuje niemal całkowite związanie wody oraz wszystkich gazów nieszlachetnych. W pierwszej wersji aparatu wodę wymrażano ciekłym azotem.

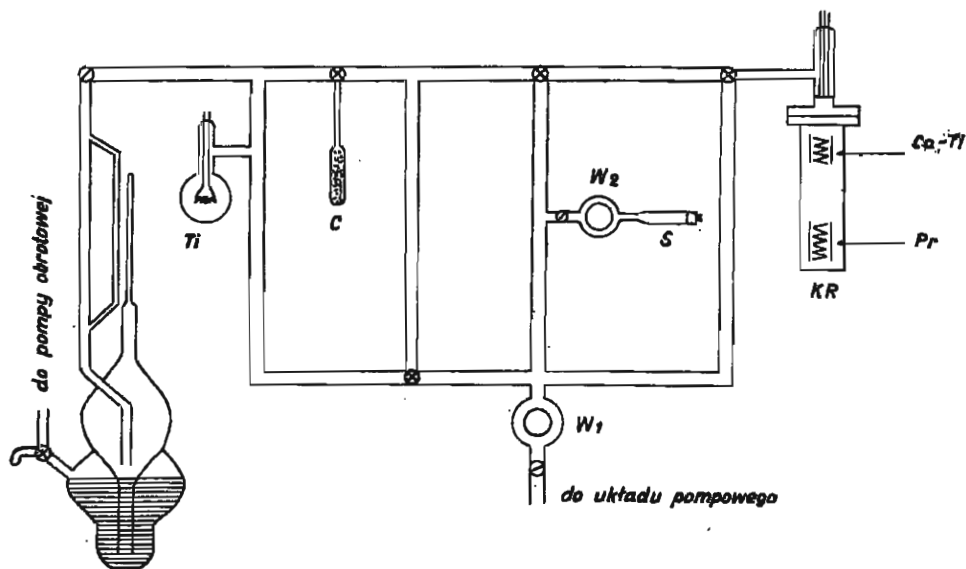


Fig. 1. Schemat aparatu do wolumetrycznego oznaczania argonu
Scheme of an apparatus for volumetric determination of argon

KR — stalowa komora reakcyjna; Pr — piec do stopienia próbki; Ca-Ti — piec wypełniony metalicznym wapniem i gąbką tytanową; C — węgiel aktywny; Ti — żarówkowy piec tytanowy; S — sonda jonizacyjna; W₁ i W₂ — wymrażarki
KR — steel reaction chamber; Pr — furnace for melting of samples; Ca-Ti — furnace filled in with metallic calcium and titanium sponge; C — activated coal; Ti — titanium lamp furnace; S — ionization probe; W₁ and W₂ — freezing chambers

Po wstępnym oczyszczeniu argon przez 35 min. sorbujemy na węglu — C, zanurzonym w ciekłym azocie. Po tym czasie zostaje on zamknięty w objętości, w której zawarty jest węgiel — C. Równoległe do tych operacji odpompowujemy część pomiarową aparatu, w której znajduje się próżniomierz Mc Leoda oraz żarówkowy piec tytanowy Ti. Odcinamy część pomiarową od układu pompującego, włączamy na 3 min. grzanie pieca żarówkowego — Ti do temperatury około 1400°C i po jego oziębieniu do temperatury otoczenia dokonujemy pomiaru tła aparatu z uwzględnieniem poprawki na temperaturę otoczenia. Pomiaru zarówno tła, jak i argonu odnosi się do temperatury 0°C.

Po 20 min. potrzebnych na całkowitą desorpcję argonu ponownie odpompowujemy część pomiarową, odcinamy ją od przewodu pompowego i wpuszczamy do niej argon z węgla — C. Po 5 min. potrzebnych na wyrównanie ciśnienia objętość węgla — C na powrót zamykamy. W części

pomiarowej włączamy na 3 min. żarówkowy piec tytanowy — Ti do temperatury 1400°C , na którym wypalają się ewentualne resztki gazów nieszlachetnych. Po ostudzeniu pieca do temperatury otoczenia dokonujemy pomiaru ilości argonu próżniomierzem Mc Leoda. Pomiary argonu powtarza się dwu- lub trzykrotnie, aż do uzyskania stałych pomiarów, za każdym razem z ponownym grzaniem żarówkowego pieca tytanowego. Przy wyliczaniu ilości argonu, odejmujemy ilość gazów przypadającą na tło aparatu. Wielokrotnie wykonane badania z tak zwaną ślepą próbką (zamiast biotyту użyto kwarcu) wykazały, że pomiary ślepej próbki mieszczą się w granicach normalnego tła aparatu.

W nowym aparacie argonowym w stosunku do aparatu poprzednio posiadanego oraz tego rodzaju aparatów znanych z literatury zastosowano szereg zmian pozwalających na bardziej precyzyjne oznaczenie argonu. Do najistotniejszych należą:

1. Wiązanie wydzielonej wody przez wypalanie na piecu wapniowo-tytanowych — (Ca—Ti). W pierwszej wersji aparatu wydzieloną wodę z minerałów wymrażano na wymrażarkach za pomocą ciekłego azotu. Jak wykazały przeprowadzone badania, na wymrażarkach wraz z wodą osiadają w nieznaczącej ilości również substancje żelowe, które w temperaturze ciekłego azotu posiadają zdolność sorpcji argonu, podobnie jak węgiel aktywny. Wynikające stąd straty mogą dochodzić do 10%. Wypalanie gazów na wapniu i tytanie pozwoliło też wyeliminować powszechnie stosowany do utleniania węglowodorów tlenek miedzi. Jak stwierdzono doświadczalnie, węglowodory są całkowicie wypalane przez wapń i tytan.

2. Wyeliminowanie węgla — C z objętości pomiarowej w trakcie dokonywania pomiarów argonu. Wynika to z tego, że w zasadzie nie ma możliwości doskonałego odgazowania węgla i przy włączeniu go do części pomiarowej wskutek jego gazowania następował w czasie pomiaru trudny do kontroli wzrost tła, będący przyczyną dość istotnych błędów. Wyłączenie z części pomiarowej węgla — C wraz z przypadającą na tę objętość ilością argonu nie zmienia samego pomiaru ciśnienia argonu na próżniomierzu Mc Leoda, natomiast przy wyliczaniu całkowitej zawartości argonu stosujemy współczynnik przeliczeniowy, uwzględniający objętość węgla — C i zawartą w niej ilość argonu.

3. Zastosowanie w końcowym etapie, na krótko przed pomiarem, do oczyszczania argonu żarówkowego pieca tytanowego, w którym drut tytanowy nawinięty jest na wolframową spiralę grzejną. W piecu tym, pracującym w temperaturze 1400°C , następuje wiązanie gazów nieszlachetnych przez rozpylony tytan, który osiada w postaci lustra tytanowego na wewnętrznych ściankach szklanej bańki pieca. Tytan bardzo intensywnie, podobnie zresztą jak wapń, wiąże takie gazy, jak O_2 , N_2 , CO_2 , CO, węglowodory i inne w temperaturze $700\text{--}800^{\circ}\text{C}$. Wiązanie wodoru i wody zachodzi już w temperaturze $350\text{--}400^{\circ}\text{C}$, przy czym tylko wodór może być ponownie wydzielony w temp. $800\text{--}1000^{\circ}\text{C}$. Biorąc pod uwagę fakt, że przy grzaniu tytanu do 1400°C następuje jego pylenie i po drodze do ścianek pieca stopniowe ochładzanie rozpylonego tytanu do temp. około 100°C , uzyskujemy całkowite wiązanie gazów nieszlachetnych równocześnie we wszystkich zakresach temperatur. Piec ten, co jest najistotniejsze, umieszczono w objętości pomiarowej. Pozwoliło to, w sto-

sunku do tradycyjnych rozwiązań (J. Borucki, 1964), na skrócenie czasu — od momentu wypalenia gazów do pomiaru argonu — z 120 min. do 15 min. Jest to bardzo istotne z tego względu, że wszystkie te operacje odbywają się w warunkach próżni statycznej, która ulega zmianom wskutek gazowania materiałów.

W obecnym systemie skutki gazowania materiałów likwiduje obecność wytworzonego lustra tytanowego, które pochłania gazy nieszlachetne na długo po ochłodzeniu pieca. Pozwala to na utrzymanie minimalnego tła w ciągu bardzo długiego czasu. Doświadczalnie stwierdzono, że po zostawieniu argonu w części pomiarowej na przeciąg 24 godz., pomiar jego bez dodatkowego wypalania gazów na żarówkowym piecu tytanowym jest prawie identyczny z poprzednim.

Dzięki tym wszystkim zmianom wyeliminowano potencjalne źródło strat argonu poprzez wiązanie wody zamiast jej wymrażania (1), obniżono tło aparatu około 10-ciokrotnie przy równoczesnym zachowaniu jego dużej stabilności (2), oraz uzyskano powtarzalność pomiarów argonu w czasie znacznie przekraczającym czas całego toku analitycznego (3).

Wszystko to wpłynęło w sposób istotny na zwiększenie stopnia precyzji i powtarzalność wyników.

PORÓWNANIE METODY WOLUMETRYCZNEGO OZNACZANIA ARGONU Z METODĄ ROZCIEŃCZANIA IZOTOPOWEGO

W ostatnich latach większość laboratoriów geochronologicznych wykonuje oznaczenia argonu radiogenicznego za pomocą metody rozcieńczenia izotopowego¹. Wyższość tej metody nad metodą wolumetryczną nie podlega dyskusji, ale konieczne jest przy jej stosowaniu posiadanie odpowiedniego spektrometru mas.

Zasada samego oznaczenia jest bardzo prosta. Do wydzielonego z próbki i oczyszczonego, podobnie jak w metodzie wolumetrycznej, argonu dodaje się określoną ilość wzorca argonowego, na ogół Ar^{38} . Następnie na spektrometrze mas mierzymy stosunek $\text{Ar}^{38}/\text{Ar}^{40}$, z którego wyliczamy zawartość Ar^{40} . Równocześnie na podstawie pomiaru stosunku $\text{Ar}^{38}/\text{Ar}^{40}$ wyliczamy i odliczamy ewentualne domieszki Ar^{40} pochodzenia atmosferycznego.

W wyniku K — przemiany promieniotwórczej K^{40} — powstaje wyłącznie Ar^{40} i tylko ten izotop argonu nagromadza się w mineralach potasowych. Jeśli natomiast stwierdzamy w badanej próbce Ar^{36} , świadczy to o zanieczyszczeniu jej argonem atmosferycznym, w którego składzie występuje właśnie ten izotop. Skład argonu atmosferycznego przedstawia się następująco: Ar^{40} — 99,600%; Ar^{38} — 0,063%; Ar^{36} — 0,337%.

Wobec stałości tego składu łatwo możemy odliczyć ilość Ar^{40} pochodzenia atmosferycznego, odpowiadającą stwierdzonej zawartości Ar^{36} . Największą zaletą oznaczania argonu za pomocą rozcieńczenia izotopowego jest bezpośredni pomiar argonu. W związku z tym zanieczyszczenia innymi gazami, poza wpływem rozcieńczającym, nie mają większego znaczenia. Odpada więc problem tła aparatu, a wobec możliwości dokonania

¹ Prace nad wprowadzeniem tej metody są również prowadzone w Pracowni Geochronologii Zakładu Geochemii IG.

poprawki na argon atmosferyczny również problem zanieczyszczenia tym ostatnim.

Dalszą zaletą tej metody jest możliwość stosowania małych naważek badanej próbki średnio w granicach 0,05–0,3 g, a więc 200–300 razy mniejszej niż przy metodzie wolumetrycznej.

Publikowane dane oznaczeń metodą rozcieńczenia izotopowego wykazują, że domieszki Ar⁴⁰ pochodzenia atmosferycznego wynoszą przeciętnie od kilku do kilkunastu procent, w próbkach młodszych zawartości te wyraźnie wzrastają, dochodząc niekiedy do 90%.

Wyniki te zrodziły obawy, czy wobec tak znacznych domieszek argonu atmosferycznego oznaczenia metodą wolumetryczną bez dokonania poprawki na argon atmosferyczny są dostatecznie wiarygodne.

W literaturze polskiej problem ten poruszył między innymi J. Burchart (1967) kwestionując w zasadzie możliwość uzyskania poprawnych wyników metodą wolumetryczną. Wynika to z nieporozumienia polegającego na tym, że w żadnym wypadku nie można mechanicznie, bez wnikięcia w szczegóły analityczne i wpływające stąd różnice porównywać ze sobą tych dwóch metod. Nieporozumieniom sprzyja też stosowanie nieprecyzyjnych określeń — skrótów myślowych, które następnie przyjmowane są jako pewniki. I tak np. J. Burchart (1967) na str. 468 podaje: „...że argon zawarty w minerałach zawiera zwykle 10–20%, a czasem ponad 50% argonu atmosferycznego” przy czym nie chodzi tu o argon okładowany w czasie krystalizacji, o którym autor mówi na str. 470, ponieważ wtedy nie mógłby to być argon atmosferyczny.

Stwierdzenie to sugeruje, że argon atmosferyczny łącznie z argonem radiogenicznym uwięziony jest w sieci krystalicznej minerałów bądź przynajmniej w minerałach, gdy tymczasem chodzi tu o argon atmosferyczny współczesny, który w czasie toku analitycznego zanieczyszcza nam argon radiogeniczny wydzielony z minerałów. Nie trzeba wyjaśniać, jak odmienne są konsekwencje tych dwóch sformułowań.

Gdybyśmy pierwsze sformułowanie przyjęli za zgodne z rzeczywistością, to istotnie metodą wolumetryczną nie moglibyśmy uzyskać wiarygodnych wyników oznaczeń wieku bezwzględnego, zresztą nie tylko metodą wolumetryczną, ale również i za pomocą metody rozcieńczenia izotopowego. Wynika to z tego, że poprawki na argon atmosferyczny dokonujemy na podstawie składu izotopowego współczesnego argonu atmosferycznego i gdyby domieszki tej formy argonu nie pochodziły ze współczesnej atmosfery, nie posiadalibyśmy kryterium, według którego należałoby dokonać tej poprawki. Jeśli natomiast ta forma argonu pochodzi ze współczesnej atmosfery, przywracamy prawo obywatelstwa obu metodom. W przypadku metody wolumetrycznej nie ma już podstaw jak poprzednio do apriorycznego jej odrzucania, gdyż przynajmniej teoretycznie istnieje możliwość przy odpowiednim toku analitycznym zmniejszenia zanieczyszczeń argonem atmosferycznym do nieistotnego poziomu.

Có przemawia za tym, że rzeczywiście są to domieszki argonu atmosferycznego współczesnego, a nie argonu okładowanego w czasie krystalizacji kryształów?

W przypadku skał krystalicznych nieprzeobrażonych dobra zgodność wieków bezwzględnych wykonanych metodą potasowo-argonową z oznaczeniami wykonanymi innymi metodami, a szczególnie metodą rubido-

wo-strontową. Dla masywów jednorodnych nieprzeobrażonych zgodność oznaczeń wieku bezwzględnego metodą $K - Ar$ na próbkach pobranych z różnych miejsc, na różnych minerałach, a co najważniejsze o zróżnicowanej zawartości potasu. Trudno sobie wyobrazić, żeby we wszystkich punktach masywu i w różnych minerałach zawartość ewentualnego argonu okludowanego była wszędzie proporcjonalna do ilości potasu, bo tylko w takim przypadku pozorny wiek tych oznaczeń mógłby być zgodny.

W pewnym stopniu brak argonu okludowanego w minerałach w bezpośredni sposób potwierdzają badania P. E. Damona i J. L. Kulpa (1957), którzy analizowali na zawartość argonu bezpotasowy wapniowy łyszczyk liczący około 350 mln lat i nie byli w stanie dostępnymi metodami wykryć w nim argonu.

Znamy wprawdzie też i przeciwne wypadki, gdy w pewnych minerałach takich jak: beryl, kordieryt, turmalin i piroksen stwierdza się niekiedy ponad wszelką wątpliwość występowanie nadwyżkowego argonu nieatmosferycznego (P. E. Damon, J. L. Kulp, 1958; S. R. Hart, R. T. Dodd, 1962), ale są to przypadki szczególne, łatwe zresztą do rozszyfrowania poprzez wykonanie większej ilości oznaczeń. W łyszczykach, na których najczęściej wykonuje się oznaczenia wieku bezwzględnego metodą $K - Ar$, nie stwierdzono jak dotychczas argonu nadwyżkowego okludowanego. Natomiast już z czysto teoretycznych rozważań wynika, że w zasadzie nie można uniknąć zanieczyszczenia wydzielonego argonu radiogenicznego argonem atmosferycznym, przy czym względny stopień tego zanieczyszczenia w metodzie rozcieńczenia izotopowego jest znacznie wyższy. Do czynników powodujących te zanieczyszczenia należą głównie:

1. Niemożliwość całkowitego odpompowania z aparatu powietrza, w którego składzie znajduje się 0,93% argonu. Ilość tego argonu będzie zatem odwrotnie proporcjonalna do uzyskanej próżni.

2. Sorpcja argonu atmosferycznego przez badaną próbkę, który następnie wydzielany jest przy stopieniu próbki.

Wszystkie te czynniki powodują występowanie tła argonowego, które przy zachowaniu tych samych warunków analitycznych może utrzymywać się na pewnym stałym poziomie. Tło to staramy się zmniejszyć do minimum poprzez jak najlepsze odpompowanie aparatu oraz wstępne wygrzewanie próbki, mające na celu desorpcję argonu atmosferycznego, który się odpompowuje.

Przy metodzie rozcieńczenia izotopowego ilość argonu atmosferycznego w odniesieniu do wydzielonego argonu radiogenicznego wynosi od kilku do kilkunastu procent. Przy próbkach młodszych, w których zawartość argonu radiogenicznego jest znacznie niższa, względna zawartość argonu atmosferycznego (w stosunku do radiogenicznego) wzrasta i stąd przy próbkach bardzo młodych może dojść niekiedy nawet do 90%.

Przy metodzie wolumetrycznej — w stosunku do metody rozcieńczenia izotopowego — stosujemy około 30—200 razy większe naważki w związku z czym przy tym samym poziomie tła argonowego względna zawartość argonu atmosferycznego spadnie w tym samym stopniu, przykładowo z 20% do 0,8÷0,1%, a więc do nieistotnego już poziomu.

Jak z tego widać, główny zarzut stawiany wolumetrycznej odmianie metody $K - Ar$, tj. niemożność dokonania poprawki na argon atmosferyczny,

Tabela 1

Wyniki oznaczeń kontrolnych wieku bezwzględnego w mln lat

Nr próbki	Lokalizacja i rodzaj próbki	Oznaczenia				
		Nancy		Clermont-Ferrand		T. Depciuch
		K-Ar	Rb-Sr	K-Ar	Rb-Sr	K-Ar
330/Ar	Rzeszotary — amfibolit	495	—	—	—	477
331/Ar	Rzeszotary — muskowitz z gnejsu	564	—	—	—	539
139/Ar	Konopki — porfir	341	316	—	295	305
16/Ar	Kośmin — biotyt ze sjenodiorytu	277	—	294	—	299
111/Ar	Krzemianka — biotyt z żył granitowych	—	1439	—	1314	301
113/Ar	Krzemianka — biotyt z żył granitowych	—	—	—	—	1344
		1404	1471	1419	—	1362
		1417				1353
		1430				1376

Przy przeliczeniach stosowano następujące stałe: dla $Ar^{40} - \lambda_k = 0,584 \cdot 10^{-10}$ rok $^{-1}$; $\lambda_\beta = 4,72 \cdot 10^{-10}$ rok $^{-1}$; dla $Rb^{87} - \lambda = 1,47 \cdot 10^{-11}$ rok $^{-1}$; $Sr^{87}/Sr^{86} = 0,712$

Tabela 2

Autor	Rodzaj skały	Wiek w mln lat		
		K-Ar	Rb-Sr	oznaczenia autora K-Ar
K. Przewłocki i in. (1962)	biotyt z granitu karkonoskiego	304	292	302*
	biotyt ze sjenitu elckiego	—	317	318
J. Burchart (1968)	granit tatrzański	—	300 ± 15** 290 ± 10***	300

* średnia z 14 oznaczeń (od 294—307 mln lat)

** wiek zinterpretowany izochronowo na minerałach

*** wiek zinterpretowany izochronowo dla całej skały

ryczny, przy szczegółowej analizie z uwzględnieniem specyfiki obu metod, przestaje być istotny.

Przy wolumetrycznej metodzie mogą zaistnieć naturalnie poszczególne przypadki nadmiernego, niekontrolowanego wzrostu tła, przekraczającego normalne tło aparatu, ale przypadki takie eliminuje się poprzez seryjne oznaczenie dla danego masywu lub podwójne dla danej próbki.

Zasadniczym mankamentem metody wolumetrycznej jest to, że nie nadaje się ona do oznaczeń próbek skał bardzo młodych lub starszych, lecz o bardzo małej zawartości potasu, gdyż wtedy poziom normalnego tła argonowego w stosunku do nikłej zawartości argonu radiogenicznego zaczyna odgrywać poważną rolę. W naszej pracowni za dolną granicę za-

wartości argonu w próbkach, które jeszcze nadają się do wiarygodnych oznaczeń, przyjmujemy — 20×10^{-9} g/g Ar.

Przy próbkach o zawartości 100×10^{-9} g/g Ar błąd pojedynczego pomiaru przy poziomie istotności $\alpha = 0,05$ nie przekracza 5%. Na błąd ten wpływają głównie błędy pomiarów na próżniomierzu Mc Leoda, ale również przy metodzie rozcieńczenia izotopowego przygotowanie wzorcowego — Ar³⁸ odbywa się poprzez pomiary na próżniomierzu Mc Leoda, a więc popełnia się ten sam błąd, tyle tylko że w innym punkcie pomiaru.

Przy oznaczeniach metodą rozcieńczenia izotopowego występują ponadto dodatkowe trudności, związane z poprawnym pomiarem stosunków izotopowych argonu. Na czoło tych problemów wysuwa się występowanie masy 36 pochodzenia nieargonowego, którą posiadają niektóre rodniki pochodzenia węglowodorowego, np. C — C — C, a które mogą powstawać w czasie pomiaru. Z tego względu niektóre laboratoria, jak np. Centre de Recherches Petrographiques et Geochimiques CNRS w Nancy, prowadzą oznaczenia wieku bezwzględnego metodą K — Ar za pomocą rozcieńczenia izotopowego, rezygnując z poprawki na argon atmosferyczny, starając się zawartość tego ostatniego sprowadzić do nieistotnego poziomu.

Przy datowaniu K — Ar oprócz poruszonych zagadnień występuje jeszcze cały szereg istotnych problemów, niezależnych od stosowanej metody, ale omówienie ich przekracza ramy tego artykułu.

PORÓWNANIE WYNIKÓW OZNACZEŃ Z OZNACZENIAMI LABORATORIÓW ZAGRANICZNYCH

Oznaczenia kontrolne zostały wykonane w dwóch ośrodkach francuskich metodą K — Ar za pomocą rozcieńczenia izotopowego oraz metodą Rb—Sr:

1) W pracowni geochronologicznej Centre National de la Recherche Scientifique w Nancy, prowadzonej przez F. Leutwein'a. Oznaczenia metodą K — Ar za pomocą rozcieńczenia izotopowego, ale bez poprawki na argon atmosferyczny, zostały wykonane przez J. L. Zimmermanna. Oznaczenia metodą Rb—Sr wykonałem pod kierunkiem i przy współudziale J. Sonet.

2) W laboratorium geochronologicznym Departament de Geologie et Mineralogie de la Faculté des Sciences de Clermont — Ferrand, prowadzonym przez prof. M. Roques. Oznaczenia metodą Rb—Sr wykonała M-me M. Vachette. Oznaczenia metodą K — Ar za pomocą rozcieńczenia izotopowego — z poprawką na argon atmosferyczny — J. Cantagrel.

Wszystkim tym Osobom składam serdeczne podziękowania za wykonane oznaczenia oraz za umożliwienie mi zapoznania się z organizacją tych ośrodków i stosowaną metodą badań.

Oznaczenia kontrolne zestawiono w tab. 1. Jak wynika z załączonej tabeli, maksymalne różnice pomiędzy poszczególnymi oznaczeniami nie przekraczają w zasadzie 8% z tym, że znacznie bliższe moich oznaczeń są wyniki z Clermont — Ferrand, które w maksymalnych różnicach nie przekraczają 4%, a więc mieszczą się w granicach normalnego błędu samej metody.

Jako dodatkowe oznaczenia kontrolne można przytoczyć również oznaczenia znane z literatury, wykonane w laboratoriach amerykańskich. Materiały te jako porównawcze nie są wprawdzie już tak wartościowe, ponieważ oznaczenia nie zostały wykonane na tym samym materiale, ale biorąc pod uwagę, że pochodzą ze skał magmowych (granitoidów), można przyjąć, że wieki rzeczywiste tych próbek powinny być zgodne. Zestawienia tych oznaczeń przedstawiono w tab. 2.

Na zakończenie należy podkreślić, że metoda potasowo-argonowa obok metody rubidowo-strontowej stała się podstawową metodą datowania bezwzględnego oddając nieocenione usługi w geologii. Niewątpliwie jest ona metodą najpowszechniej stosowaną, co wynika nie tylko z jej względnej prostoty, jeśli w ogóle można tego terminu użyć, ale przede wszystkim z szerokiego zakresu jej stosowalności, tak w zakresie różnorodności skał, jak i skałi czasowej. Jest ona jedyną metodą pozwalającą na datowanie skał zasadowych, gdzie nikła zawartość rubidu, a przede wszystkim wysoki stosunek strontu do rubidu, wykluczają możliwość stosowania metody rubidowo-strontowej. Atrakcyjność jej wynika również z możliwości wiarogodnego datowania (za pomocą rozcieńczenia izotopowego) skał bardzo młodych — poniżej 1 mln lat, a nawet poniżej setek tysięcy lat, zbliżając się obecnie już niemal do zakresu datowań metodą radiowęglą.

Zakład Geochemii
Instytutu Geologicznego
Warszawa, ul. Rakowiecka 4
Nadesłano dnia 12 stycznia 1971 r.

PISMIENICTWO

- BORUCKI J. (1964) — Datowanie bezwzględne skał i minerałów metodą potasowo-argonową. Instrukcje i metody badań geologicznych Inst. Geol., nr 10, p. 1—26. Warszawa.
- BORUCKI J. (1966) — Wstępne wyniki datowań bezwzględnych (K—Ar) granitoidów dolnośląskich. Kwart. geol., 10, p. 1—18, nr 1. Warszawa.
- BORUCKI J., SAŁDAN M. (1965) — Promieniotwórczość naturalna i wiek bezwzględny (K — Ar) skał krystalicznych z otworu Rzeszotary IG 2. Kwart. geol., 9, p. 1—12, nr 1. Warszawa.
- BURCHART J. (1967) — Uwagi o wieku bezwzględnym skał — nowe kierunki interpretacji w geochronologii izotopowej. Kwart. geol., 11, p. 465—482, nr 3. Warszawa.
- BURCHART J. (1968) — Rubidium — strontium isochron ages the crystalline core of the Tatra Mountains, Poland. Amer. Journ. Sci., 266, p. 886—907. New Haven.
- DAMON P. E., KULP J. L. (1967) — Argon in mica age of Beryl ME, W. H., pegmatite. Amer. Journ. Sci., 265, p. 697—704. New Haven.
- DAMON P. E., KULP J. L. (1968) — Excess helium and argon in beryl and other minerals. Amer. Miner., 43, nr 5/6, p. 433—459.

- HART S. R., DODD R. T. (1962) — Excess radiogenic argon in pyroxenes. *Journ. Geoph. Research*, 67, p. 2998—2999, nr 7.
- PRZEWŁOCKI K., MAGDA W., THOMAS H. H. i in. (1962) — Age of some granitic rocks in Poland. *Geochim et Cosmochim. Acta* 26, p. 1069—1075. London — New York.

Тадеуш ДЕПЦУХ

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ АБСОЛЮТНОГО ВОЗРАСТА
ПРИ ПОМОЩИ ВОЛКОМЕТРИЧЕСКОГО ВАРИАНТА МЕТОДА К—Аг,
ПРИМЕНЯЕМОГО В ГЕОЛОГИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ**

Резюме

В статье описана аппаратура и методика, применяющаяся в Геологическом институте для волкометрического определения аргона. Плавление образца производится при помощи нагревательной спирали в кварцевом тигле, помещенном в реакционной камере. Стальная камера состоит из двух частей с затвором на алюминиевую прокладку. В крышку камеры, через стекло, вставлено четыре электрода, на которых прикреплен обогреватель с образцом, и печь (Ca — Ti), заполненная металлическим кальцием и титановой губкой. Кальций и титановую губку меняют при каждой закладке нового образца. В аппаратуру и методику определений введен ряд изменений. К наиболее существенным относятся:

1. Связывание выделенной воды в кальциевотитановой печи (Ca — Ti). В первом варианте аппарата воду из минералов вымораживали в ловушках с жидким азотом при помощи жидкого азота. Как показали проведенные исследования, в этих ловушках вместе с водой в небольшом количестве осаждаются гелий, который также как активный уголь в температуре жидкого азота способен сорбировать аргон. Вытекающие отсюда потери аргона могут достигать 10%. Связывание газов кальцием и титаном позволило исключить повсеместно применяемую для окисления углеводородов окись меди. Как экспериментально определено, углеводороды полностью связываются кальцием и титаном.

2. Выделение угля — С из измерительной емкости в процессе измерения аргона. Этот процесс является следствием того, что в принципе нет возможности полной дегазации угля и при включении его в измерительную часть, из-за выделения из него газа, во время измерения происходит трудно контролируемое повышение фона, являющееся причиной существенных ошибок. Исключение из измерительной части угля — С, вместе с приходящимся на его объем количеством аргона, совершенно не изменяет самого измерения на вакууметре Мак'Леода, но при вычислении полного содержания аргона, применяется пересчетный коэффициент, учитывающий объем угля — С и содержащегося в этом объеме количество аргона.

3. Применение в конечном этапе, перед самым измерением, очистки аргона ламповой титановой — Ti печью, в которой титановая проволока накручена на вольфрамовую нагревательную спираль. В этой печи, действующей при температуре 1400°C, происходит связывание неблагородных газов при помощи расплавленного титана, который осаждается в виде титанового зеркала на внутренних стенках стеклянной банки печи. Титан очень интенсивно, также как и кальций, связывает такие газы как: O₂, N₂, CO₂, CO, углеводороды и другие в температуре 700—800°C. Связывание водорода и воды происходит уже в температуре 350—400°C, причем, только водород может быть выделен обратно в температуре 800—1000°C. Принимаемая

во внимание тот факт, что при нагревании титана до 1400°C происходит его расплытие, а по пути к стенкам печи постепенное охлаждение расплытого титана до температуры 100°C , мы получаем полную связь благородных газов одновременно во всех пределах температур. Самым существенным является то, что эта печь помещена в измерительный объем. Это позволило сократить период времени от момента связывания газов до измерения аргона со 120 мин до 15 мин. Это сокращение весьма важно с точки зрения того, что все эти операции происходят в условиях статического вакуума, который подвергается изменениям во времени из-за газирования материалов. Независимо от этого, в результате газирования материалов ликвидируется титановое зеркало, которое поглощает газы еще долгое время после остывания печи. Это позволяет в течение долгого времени сохранить минимальный фон. Опытным путем установлено, что при оставлении аргона в измерительной части на 24 часа, результат его измерения без дополнительного связывания газов в титановой печи такой же, как и предыдущий.

Благодаря всем этим изменениям: значительно снижен фон аппарата при одновременном сокращении его высокой стабильности; получена повторность измерений аргона в период времени, значительно превышающий время всего аналитического процесса; определен потенциальный источник потерь аргона при связывании воды, вместо её вымораживания.

Эти изменения в значительной мере воздействовали на увеличение степени точности и повторность результатов измерений. Контрольные определения, выполненные в зарубежных лабораториях (табл. I), в границах ошибок самого метода, покрываются с определениями, выполненными автором.

Tadeusz DEPOIUCH

ABSOLUTE AGE DETERMINATION BY VOLUMETRIC VARIETY OF K-Ar METHOD APPLIED IN THE GEOLOGICAL INSTITUTE

Summary

Instruments and methods applied in the Geological Institute in volumetric determination of argon have been discussed. Melting of samples is made by resistance way in a quartz crucible placed in the reaction chamber. The chamber is made of steel and consists of two parts equipped with a knife lock with aluminium gasket. In the chamber lid there are four electrodes inserted through a glass plate. On the electrodes are fastened a heater with a sample and a (Ca-Ti) furnace filled in with metallic calcium and titanium sponge. Both the metallic calcium and the titanium sponge are replaced each time when new sample is installed. The instruments and the methods here considered underwent considerable changes. Among them the most important are:

1. Binding of water liberated by burning in the calcium-titanium (Ca-Ti) furnace. In the first version of the instrument, water liberated from minerals was freed out in a freezer using liquid nitrogen. The investigations have demonstrated that in the freezer water settles with a slight amount of gel substances that at the temperature of liquid nitrogen reveal an ability of argon sorption, like activated coal. Thus, the argon losses arising in this way may amount to 10%. Burning of gases on calcium and titanium allowed the author to eliminate copper oxide commonly used for oxidation of hydrocarbons. The examinations have demonstrated that experimental hydrocarbons are completely burnt by calcium and titanium.

2. Elimination of carbon (C) from the measured volume during the measurements of argon. This results from a fact that in principle there is no possibility of perfect degassing of coal; thus, due to its gasifying, it passes to the measured portion and involves an increased background, difficult for measuring, and resulting in the appearance of considerable errors. Elimination of C from the measured portion, together with an amount of argon falling to this volume, completely does not change the measurement process on McLeod vacuumeter. Having in view the calculation of the total amount of argon we use a conversion factor that takes into account both volume of coal (C) and quantity of argon included in it.

3. Application of titanium lamp furnace for cleaning of argon during the last phase, shortly before measurements. The furnace contains a titanium wire reeled on a tungsten heating spiral. In this furnace, working at a temperature of 1400°C , the real gases are bound by pulverized titanium that settles in the form of a titanium mirror on the internal wall of the furnace glass bulb. Titanium, like calcium, intensely binds such gases as O_2 , N_2 , CO_2 , CO , hydrocarbons and others at a temperature of $700\text{--}800^{\circ}\text{C}$. Binding of hydrogen and water takes place already at a temperature of $350\text{--}400^{\circ}\text{C}$; in this case only hydrogen may again be emitted at a temperature of $800\text{--}1000^{\circ}\text{C}$. Due to a fact that during the heating of titanium up to 1400°C it undergoes pulverization, and that towards the furnace walls the titanium particles are cooled down to approximately 100°C , we obtain the complete binding of the real gases, at the same time, and in all temperature ranges. It should be emphasized here that the furnace has been included in the measurement volume. This allowed the time to be shortened, from the moment of gas burning to the moment of argon measurement, from 120 min. to 15 min. This is highly important, since all these operations are made in static vacuum conditions that change with time due to gasifying of materials. Apart from this, the effects of the gasifying of materials is eliminated by the titanium mirror produced during the process; the mirror absorbs all gases still long after cooling of furnace. This allows the minimum background to be preserved for a long time. It has been experimentally ascertained that when argon is left for 24 hours in the measured portion, its measurement without additional burning of gases in titanium furnace (Ti) is almost identical with the former one.

Due to all these changes: 1 — the background of the instrument has considerably been reduced, and its stability has been preserved; 2 — reproducibility of argon measurement has been obtained in a time period considerably greater than that of the whole analytical process, and 3 — potential source of argon losses has been eliminated by binding of water, instead of its freezing out.

These changes considerably affect both precision degree and reproducibility of results. Results of check analyses made by foreign laboratories within limits of error coincide with those of the analyses made by the present author.