

Datowanie meteorytów kamiennych metodą potasowo-argonową

Piotr Mackiewicz*, Stanisław Hałas*

Potassium-argon dating of stone meteorites. Prz. Geol., 51: 594–596.

Summary. We have determined the K/Ar dates of the six stone meteorites: Baszkówka, Norton County, Dimmitt, Pułtusk, Chico Hills and Point of Rocks. We have obtained very precisely K content by isotope dilution mass spectrometry — max. relative error was 2% in the case of Norton County, in which the lowest %K was encountered. We have determined content of ^{40}Ar by static vacuum mass spectrometry. The total argon released was treated as radiogenic argon, because the atmospheric argon was released by heating samples in 150°C and pumping off over a few hours. The obtained dates of stone meteorites varied from 1.28 to 3.91 Ga. The oldest dates are younger than the age of the Solar System by about 0.5 Ga, likely because we did not release all the radiogenic argon.

Key words: meteorites, Baszkówka, Pułtusk, Norton County, Chico Hills, Point of Rocks, Dimmitt, K/Ar ages, K content, Ar content, mass spectrometry, isotope dilution

Meteoryty, z wyjątkiem księżycowych i marsjańskich, są zbudowane z materii o najstarszym znanym wieku a ich geneza ściśle wiąże się z narodzinami Układu Słonecznego. Badania meteorytów pozwoliły określić udział pierwiastków w składzie materii, z której uformował się nasz układ planetarny. Dla większości pierwiastków, z wyjątkiem najlżejszych, dane uzyskane z badań meteorytów są dokładniejsze i bardziej wiarygodne niż informacje dostarczone przez analizę widmową Słońca. W meteorytach rozpoznano około 275 minerałów, z których część jest identyczna z ziemskimi, ale występują też minerały nie znane na Ziemi (Rubin, 1997).

Pierwsze datowania meteorytów kamiennych metodą K/Ar były wykonane w latach sześćdziesiątych i siedemdziesiątych ubiegłego wieku. Stwierdzono wówczas szeroki zakres zmienności koncentracji potasu od wartości rzędu 100 ppm do 2200 ppm, przy czym najniższe koncentracje stwierdzono w achondrytach. Natomiast wiek meteorytów kamiennych zawiera się w przedziale od 0,5 do 5 Ga (miliardów lat), por. Krankovsky & Zähringer (1966). W Polsce pierwsze datowania meteorytów Mt. Tazerzait i Baszkówka metodą K/Ar wykonali Hałas i Wójtowicz (2001), którzy określili wiek na podstawie przeprowadzo-

nych przez nich analiz argonu i analiz potasu wykonanych przez Dybczyńskiego i in. (2001).

W niniejszej pracy, całkowicie wykonanej w Pracowni Spektrometrii Mas Instytutu Fizyki UMCS, przedstawiamy wyniki datowania sześciu meteorytów: Baszkówka (spadek 25.08.1994 r. we wsi Baszkówka w pobliżu Piaseczna koło Warszawy), Pułtusk (spadek 30.01.1868 r. w okolicach Pułtuska), Norton County (spadek 18.02.1948 r. w Norton County, Kansas, USA), Chico Hills (znaleziony około 1954 r. w Colfax County w Nowym Meksyku, USA), Point of Rocks (znaleziony około 1954 r. w Colfax County w Nowym Meksyku, USA) i Dimmitt (znaleziony około 1942 r. w Castro County w Teksasie, USA). Cztery z tych meteorytów były wydatowane wcześniej metodami K/Ar lub Rb/Sr.

Znaczenie datowania meteorytów kamiennych metodą K/Ar polega głównie na tym, że ciała te często tracą znaczne ilości argonu w wyniku ich chwilowego ogrzania podczas kolizji w przestrzeni międzyplanetarnej. Nie zawsze te zmiany kolizyjne są wyraźnie widoczne w badaniach petrograficznych, lecz ujawniają się one podczas datowania metodą K/Ar.

Metodyka badań

Datowania minerałów, w Pracowni Spektrometrii Mas Instytutu Fizyki UMCS, metodą K/Ar są przeprowadzane

*Instytut Fizyki, Uniwersytet M. Curie-Skłodowskiej, pl. M. Curie-Skłodowskiej 1, 20-031 Lublin; halas@tytan.umcs.lublin.pl

od 1991 roku (Hałas, 1995a, b). W tym celu zbudowano specjalną aparaturę z próżnią statyczną ze spektrometrem MS-10 (prod. AEI, Anglia) do analizy argonu oraz zmodyfikowano spektrometr produkcji radzieckiej MI-1305 z termemisyjnym źródłem jonów do analizy potasu.

Wiek minerału liczy się od chwili jego przejścia przez temperaturę zamknięcia, przy której szybkość gromadzenia się izotopu radiogenicznego ^{40}Ar jest znacznie większa od szybkości jego dyfuzji z ziaren minerału (Hałas, 1995b). Tak określony wiek oblicza się na podstawie prawa rozpadu promieniotwórczego. Odpowiedni wzór zastosowany do izotopu ^{40}K ma postać (Geyh & Schleicher, 1990):

$$t = 1,804\text{Ga} \cdot \ln \left(9,54 \frac{^{40}\text{Ar}}{^{40}\text{K}} + 1 \right) \quad [1]$$

gdzie ^{40}K i ^{40}Ar oznaczają odpowiednio koncentrację potasu-40 i radiogenicznego argonu-40 w badanej próbce.

Analiza potasu jest przeprowadzana metodą rozcieńczenia izotopowego (Hałas, 2001; Mackiewicz, 2002). Metoda ta polega na pomiarze składu izotopowego próbki powstałej ze zmieszania odważki badanego minerału ze ściśle określoną ilością tego samego pierwiastka, ale o sztucznie zmienionym i dokładnie znanym składzie izotopowym — tzw. znacznika. Skład izotopowy potasu w przyrodzie jest stały (Burnett i in., 1966), wystarczy więc wyznaczyć całkowitą zawartość potasu w próbce, a następnie obliczyć koncentrację ^{40}K :

$$^{40}\text{K} = \frac{0,01167\%}{m_a} \cdot \%K = 29,8478 \frac{\text{pmoli}}{\text{mg}} \cdot \%K \quad [2]$$

gdzie: $\%K$ jest zawartością procentową potasu w próbce, m_a — masą atomową potasu, a liczba 0,01167 oznacza zawartość ^{40}K w próbce naturalnej.

W przypadku meteorytów pomiar jest trudny ze względu na znikomą zawartość potasu — poniżej 1%. Przygotowanie próbek meteorytów wymaga zachowania wysokiej higieny spektrometrycznej i dokładności. Kawalki meteorytów, z wnętrza meteorytu, zostały owinięte w folię miedzianą i skruszone młotkiem. Następnie z powstałego kruszywa, za pomocą magnezu, odseparowano grudki żelaza rodzimego. Pozostały urobek podzielono na dwie części, do analizy potasu i analizy argonu. Próbka przeznaczona do analizy zawartości potasu była kilkakrotnie wygotowana w wodzie destylowanej w platynowym naczyniu, aby pozbyć się potasu zaabsorbowanego na Zi-

mi i innych zanieczyszczeń. Po wysuszeniu w cieplarni, całość została utarta w móżdżerze agatowym. Następnie w naczyniu platynowym naważono ok. 15 mg próbki i 300 mg wzorca (w postaci wodnego roztworu), odparowano nadmiar wody na kuchence elektrycznej i dodano około 2 cm^3 kwasu ortofosforowego — H_3PO_4 spreparowanego z P_2O_5 cz.d.a. (czysty do analiz) i wody redestylowanej. Całość ogrzewano, aż do całkowitego rozpuszczenia próbki. Po ostygnięciu roztwór przelano do poliuretanowych fiolek, szczelnie zamknięto i opisano (Mackiewicz, 2002).

Koncentracja argonu radiogenicznego w badanych próbkach została określona również metodą rozcieńczenia izotopowego. Jako znacznik wykorzystano czysty izotop argonu-38. Metoda znacznika ^{38}Ar polega na dodawaniu, poprzez pipetowanie, do wyekstrahowanych z próbki gazów dokładnie znanej ilości wzorca (Dalrymple & Lanphere, 1969). W celu wyeliminowania argonu atmosferycznego każda próbka była przez kilka godzin wygrzewana w temperaturze 150°C. W tym czasie była stale odpompowywana za pomocą pompy jonowej, a następnie grzana stopniowo do temperatury 1270°C i za pomocą spektrometru mas wykonane zostały pomiary stosunku natężeń prądów jonowych $^{40}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$. Znając stosunek $^{40}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$ i ilość znacznika $^{38}\text{Ar}_0$ w mieszaninie można określić dokładnie koncentrację ^{40}Ar wyekstrahowanego z próbki:

$$^{40}\text{Ar} = \frac{^{38}\text{Ar}_0 \cdot ^{40}\text{Ar}_z}{m^{38} \cdot \text{Ar}_z} \quad [3]$$

gdzie m — masa próbki, $^{40}\text{Ar}_z$ i $^{38}\text{Ar}_z$ — odpowiednio natężenie prądu jonowego argonu-40 i argonu-38.

Wyniki i dyskusja

Otrzymany przez nas wiek meteorytów został obliczony na podstawie zmierzonych koncentracji potasu i argonu-40 metodami spektrometrii mas. ^{40}Ar potraktowano jako wyłącznie radiogeniczny, ponieważ argon atmosferyczny był usunięty poprzez kilkugodzinne pompowanie próbki wygrzewanej w temperaturze 150°C. Ekstrakcja argonu radiogenicznego została przeprowadzona w dwóch cyklach, podczas wygrzewania w maksymalnej temperaturze ok. 1270°C.

Uzyskane daty (tab. 1) charakteryzują się niewielkim błędem względnym spowodowanym analizą potasu (maksymalnie 2% w przypadku Norton County, przy zawartości potasu 0,01%). Koncentracja potasu w Baszkówce, 680

Tab. 1. Wyniki datowania meteorytów. W nawiasach podano sumaryczne stężenie ^{40}Ar z dwóch cykli ekstrakcji oraz odpowiadające im wieki

Table 1. K/Ar dates of studied meteorites. In brackets total ^{40}Ar content from the two extraction cycles and respective ages are given

Meteoryt <i>Meteorite</i>	Typ <i>Type</i>	Zawartość K <i>K content [%]</i>	Błąd <i>Error [%]</i>	Stężenie ^{40}Ar <i>^{40}Ar content</i> [pmol/mg]	Wiek <i>Age [Ga]</i>	Błąd <i>Error [%]</i>	Wiek z publikacji <i>Age by references</i>
Norton County	achondryt (aubryt)	0,0101	1,98	0,171 (0,203)	3,35 (3,62)	2,24	4,7 Ga Rb/Sr (wg 1)
Baszkówka	L5	0,0724	1,67	1,580 (1,751)	3,75 (3,91)	1,95	3,8 Ga K/Ar (wg 2)
Point of Rocks	L6	0,0664	0,74	0,119 (0,214)	0,82 (1,28)	1,24	0,46 Ga Rb/Sr (wg 3)
Dimmitt	H3–H4	0,1171	0,66	0,848 (0,909)	2,16 (2,25)	1,20	2,8 Ga K/Ar (wg 4)
Chico Hills	H4	0,0823	0,23	1,659 (1,724)	3,62 (3,68)	1,03	
Puštusk	H5	0,1248	0,81	2,673 (2,772)	3,72 (3,77)	1,29	

1 — Bogard (1967), 2 — Hałas & Wójtowicz (2001), 3 — Nakamura i in. (1990), 4 — Shukholukov & Levskij (1972)

ppm, zmierzona metodą aktywacji neutronowej (Dybczyński i in., 2001) jest obarczona 10% błędem. Metoda rozcieńczenia izotopowego pozwala uzyskać znacznie większą precyzję (tab. 1).

Wiek zbadanych meteorytów, aczkolwiek określonych z wysoką precyzją pomiarowa, mogą być obarczone błędem systematycznym, na co wskazują zauważalne ilości argonu wydzielonego w drugim cyklu wygrzewania próbki. Argon-40 wyekstrahowany w drugim cyklu stanowił: w Baszkówce — 11%, w Norton County — 18%, w Dimmitt — 7%, w Pułtusk — 4%, w Chico Hills — 4% i w Point of Rocks — 80% argonu wyekstrahowanego w pierwszym cyklu wygrzewania próbki. Wynika stąd, że nie cały argon został wyekstrahowany. Stosowany tygiel wysokotemperaturowy pozwalał na uzyskanie temperatury około 1270°C, co było w pełni wystarczające w przypadku datowania minerałów ziemskich — łyszczyków, skaleni czy hornblendy. W przypadku meteorytów temperatura całkowitej ekstrakcji argonu może sięgać ok. 1500°C (Shukholukov & Levskij, 1972). Celowe wydaje się powtórzenie badań po zbudowaniu nowego tygla wysokotemperaturowego.

Koncentracja ^{40}Ar wg Scherera i in. (2001) dla trzech różnych odważek Baszkówki zawiera się od 2,13 do 2,53 pmol/mg. Uzyskany przez nas wynik, 1,75 pmol/mg, jest niższy o 25%. Obliczając wiek dla powyższych koncentracji argonu-40 otrzymujemy: 4,23–4,51 Ga i 3,91 Ga. Zatem, w przypadku Baszkówki, nasz wiek jest o ok. 0,5 Ga zaniżony.

Wyznaczony przez nas wiek meteorytu Dimmitt (2,25 Ga) jest niższy niż podany w pracy Srinivasana (1977). Wynika to przede wszystkim stąd, że Srinivasan (1977) nie wyznaczał zawartości procentowej potasu, lecz przyjął na podstawie literatury wartość 730 ppm, która jest znacznie niższa niż dla zbadanej przez nas próbki tego meteorytu.

Cztery z badanych meteorytów mają daty K/Ar tylko 0,5 do 1 Ga niższe od wieku Układu Słonecznego, który to wiek wykazuje Norton County badany metodą Rb/Sr (Bogard, 1967), natomiast dwa z nich (Point of Rocks i Dimmitt) mają wyraźnie niższe daty K/Ar. Te dwa meteoryty z pewnością utraciły znaczną część argonu radiogenicznego podczas przebywania w przestrzeni międzyplanetarnej i przelotu przez atmosferę ziemską. Głównym powodem utraty części argonu radiogenicznego są kolizje w przestrzeni międzyplanetarnej, np. większość chondrytów typu L wykazuje odmłodzenie o ok. 0,5 Ga lub 0,8 do 0,9 Ga, zaś w przypadku chondrytów typu H rozkład statystyczny wieku kolizji jest znacznie szerszy (Grier i in., 1997). Datowanie momentów kolizji może być przeprowadzane metodą $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$. Grier i in. stwierdzili tą metodą, że Dimmitt wykazuje o ok. 0,9 Ga młodszy wiek w porównaniu z wiekiem ciała macierzystego, który został określony na 4,54±0,08 Ga metodą ołowiowo-olowiową (por. <http://www.geosci.unc.edu/faculty/bvmiller/CurrRes/Dimmitt/Dimmitt.htm>).

Jeśli chodzi o uzyskane daty metodą K/Ar dla meteorytu kamiennego Point of Rocks, to nasz wynik z pierwszej ekstrakcji (0,82 Ga) jest już zawyżony w porównaniu z wiekiem 0,46 Ga uzyskanym metodą Rb/Sr (Nakamura i in., 1990). Może to być spowodowane tym, że ten silnie odmłodzony kolizyjnie meteoryt był poddany wysokotemperaturowej ekstrakcji argonu po zbadanych wcześniej meteorytach. W związku z tym wpływ argonu wydzielonego z pozostałych w tyglu „popiołach” z poprzednich meteorytów był szczególnie widoczny.

Wnioski

W niniejszej pracy przedstawiamy wyniki datowania sześciu meteorytów. Wyniki prezentowane w tab. 1

mieszczą się w zakresie wyników publikowanych przez innych autorów (Krankovsky & Zähringer, 1966).

Pomimo trudności aparaturowych z ekstrakcją argonu mogliśmy z pewnością stwierdzić, że dwa meteoryty: Dimmitt i Point of Rocks, utraciły znaczną część argonu podczas lotu w przestrzeni kosmicznej oraz przez atmosferę ziemską i dlatego wykazują tak niski wiek. Ponieważ w przypadku większych ciał meteorytowych głównym powodem utraty argonu są kolizje w przestrzeni międzyplanetarnej, zatem wiek K/Ar tych meteorytów może służyć do datowania tych zdarzeń. Pozostałe meteoryty zachowały niemal cały argon radiogeniczny.

Datowanie meteorytów przeprowadzono w ramach działalności statutowej Instytutu Fizyki Uniwersytetu M. Curie-Skłodowskiej w Lublinie. Autorzy dziękują dr Marianowi Stępniewskiemu za próbkę meteorytu Baszkówka. Próbkę meteorytu Pułtusk pochodzi ze zbiorów Muzeum Instytutu Nauk Geologicznych PAN w Krakowie. Pozostałe próbki pochodzą z kolekcji Uniwersytetu w Nowym Meksyku (UNM) i zostały pozyskane dzięki inicjatywie dr Tomasza Durakiewicza z UMCS i życzliwości pani dr Rhian Jones z UNM. Składamy również serdeczne podziękowania recenzentowi niniejszej pracy, Pani dr Elżbiecie Jackowicz z Państwowego Instytutu Geologicznego, za cenne wskazówki i uwagi, których uwzględnienie podniosło wartość opublikowanej wersji tekstu.

Literatura

- BURNETT D.S., LIPPOLT H.J. & WASSERBURG G.J. 1966 — The Relative Isotopic Abundance of ^{40}K in Terrestrial and Meteoritic Samples. *Jour. Geophys. Res.*, 71: 1249–1269.
- BOGARD D. 1967 — Internal Rb–Sr isochron age, *Earth Planet. Sc. Let.*, 3: 179.
- DALRYMPLE G. B. & LANPHERE M. A. 1969 — Potassium Argon Dating, Principles, Techniques and Applications to Geochronology. W. H. Freeman and Company, San Francisco.
- DYBCZYŃSKI R., CHWASTOWSKA J., DANKO B., KULISA K., POLKOWSKA-MOTRENKO H., SAMCZYŃSKI Z., STERLIŃSKA E. & SZOPA Z. 2001 — A study on chemical composition of Baszkówka and Mt. Tazerzait. *Geol. Quarter.*, 45: 289–301.
- GEYH M.A. & SCHLEICHER H. 1990 — Absolute Age Determination. Springer-Verlag, Berlin.
- GRIER J.A., SWINDLE T.D. and KRING D.A. 1997 — $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ analyses of Orvinio (H6): further lessons on incomplete degassing of impact melt breccias. *Proc. Lunar and Planet. Sc.*, 28: 467.
- HAŁAS S. 1995a — Geochronologia izotopowa oparta na rozpadzie promieniotwórczym potasu-40. *Prz. Geol.*, 43: 993–998.
- HAŁAS S. 1995b — Fizyczne podstawy termochronologii argonowej, [In:] *Ogólnopolska Sesja Nauk. pt. Datowanie minerałów i skał w oparciu o rozpad promieniotwórczy potasu-40*. UMCS, Lublin.
- HAŁAS S. 2001 — Analiza pierwiastkowa techniką rozcieńczenia izotopowego na przykładzie określania zawartości potasu w minerałach datowanych metodą K/Ar. *Elektronika*, 42: 53–55.
- HAŁAS S. & WÓJTOWICZ A. 2001 — K/Ar dating and stable isotope analysis of the Baszkówka and Mt. Tazerzait L5 chondrites. *Geol. Quarter.*, 45: 315–317.
- KRANKOVSKY D. & ZÄHRINGER J. 1966 — K–Ar ages of meteorites, [In:] Shaffer O.A. and Zähringer J. (ed.) *Potassium Argon Dating*. Springer-Verlag, Berlin.
- MACKIEWICZ P. 2002 — Datowanie meteorytów metodą potasowo-argonową. *Arch. Wydz. Mat. Fiz. Inform. UMCS, Lublin*.
- NAKAMURA N., FUJIWARA T. & SUSUMU N. 1990 — Young asteroid melting event indicated by Rb–Sr dating of the Point of Rocks meteorite. *Nature*, 345: 51–52.
- RUBIN A.E. 1997 — Mineralogy of meteorite groups. *Met. Plan. Sc.*, 32: 231–247.
- SCHERER P. & SCHULTZ L. 2001 — Noble gases in Baszkówka and Mt. Tazerzait. *Geol. Quarter.*, 45: 313–314.
- SHUKHOLUKOV U. & LEVSKIJ L.K. 1972 — Geochemistry and Cosmo-chemistry of Isotopes of Noble Gases. *Atomizdat, Moscow*.
- SRINIVASAN B. 1977 — Noble gases in six ordinary chondrites: comparison of exposure ages from noble gases with ^{26}Al . *Ages, Geochim. et Cosmochim. Acta*, 41: 977.