

BOŻENA GOSTKOWSKA

Polska Akademia Nauk

WYZNACZANIE WIEKU SKAŁ ZA POMOCĄ SPEKTROMETRU MASOWEGO

UKD 552.1:550.84:550.93:543.51

Spektrometr masowy jest przyrządem działającym na zasadzie selekcji jonów o różnej masie (dokładniej — o różnym stosunku masy do ładunku) w jednorodnym polu magnetycznym. Jony otrzymuje się najczęściej drogą termoemisji jonowej lub przez bombardowanie gazu, bądź pary elektronami. Schemat spektrometru masowego typu Dempstera przedstawia

ryc. 1. Jony wybiegające ze źródła Z_1 przyspiesza się najpierw polem elektrycznym, przykładając między szczeliny S_1 i S_2 wysokie napięcie. Następnie jony wchodzi w poprzeczne (linie sił prostopadłe do płaszczyzny rysunku) jednorodne pole magnetyczne. W takim polu jony poruszają się po okręgach kół o promieniach:

$$R = \frac{c}{H} \sqrt{\frac{2Um}{e}} \dots \dots \dots [1]$$

gdzie R — promień krzywizny toru jonu w polu magnetycznym,
 H — natężenie pola magnetycznego,
 U — napięcie przyspieszające,
 m — masa jonu,
 e — ładunek jonu,
 c — stała.

Przy ustalonym natężeniu pola magnetycznego i napięciu przyspieszającym promień krzywizny toru jonu zależy tylko od stosunku masy jonu do jego ładunku. Jony o różnym stosunku $\frac{m}{e}$ w polu magnetycznym będą poruszały się po okrągach kół o różnych promieniach i zostaną w ten sposób rozdzielone. Do szczeliny S_3 , tzw. kolektora jonów trafią tylko jony o określonym stosunku $\frac{m}{e}$. Promień krzywizny toru,

przy którym jony dochodzą do kolektora, jest określony rozmiarami aparatury (R_2 na ryc. 1). Aby zo-gniskować z kolei na szczelnie S_3 jony o innym stosunku $\frac{m}{e}$ trzeba zmienić natężenie pola magnetycznego przy stałym napięciu przyspieszającym lub napięcie przyspieszające przy stałym natężeniu pola magnetycznego. Kolektor jest połączony z galwanometrem, który mierzy prąd jonowy. Robiąc wykres zależności natężenia prądu jonowego od masy jonów otrzymamy tzw. widmo masowe. W przyrządach nowoczesnych widmo najczęściej rejestruje się automatycznie za pomocą samopisów.

Każdy pierwiastek ma charakterystyczne dla siebie widmo. Ryc. 2 przedstawia widmo masowe ołowiu. Na osi odciętych odłożona jest masa w jednostkach m. at., na osi rzędnych — prąd jonowy płynący do kolektora. Ołów ma 4 izotopy: ^{204}Pb (1,37% w ołowiu naturalnym), ^{206}Pb (23,15%), ^{207}Pb (21,11%) i ^{208}Pb (52,38%).

W polu magnetycznym jony różnych izotopów poruszają się po różnych torach (różnią się masą, a więc i stosunkiem $\frac{m}{e}$). Stąd w widmie ołowiu mamy 4 maksima, odpowiadające kolejno jonom $^{208}\text{Pb}^+$, $^{207}\text{Pb}^+$, $^{206}\text{Pb}^+$, $^{204}\text{Pb}^+$. O zawartości składnika wnioskujemy z wysokości wierzchołków, czyli natężenia odpowiednich prądów jonowych. Można więc za pomocą spektrometru masowego wyznaczyć skład izotopowy pierwiastków oraz dokonać analizy chemicznej. Jest to przyrząd bardzo czuły i pozwala wykryć domieszki rzędu 10^{-5} , a nawet $10^{-7}\%$ (wymaga to jednak zastosowania przyrządów nieco innej konstrukcji niż wyżej opisany).

Metoda spektrometrii mas ma charakter uniwersalny — można ją stosować do ciał stałych, cieczy i gazów. Do analizy wystarczają bardzo niewielkie próbki rzędu kilku miligramów lub kilkudziesięciu μg dla ciał stałych oraz ok. 1 cm^3 gazu pod ciśnieniem normalnym. Przy zachowaniu środków ostrożności można analizować również próbki mniejsze. Stosuje się pola magnetyczne wielkości kilku tysięcy oe, napięcia przyspieszające rzędu kilku tysięcy V. W aparaturze panuje wysoka próżnia rzędu (10^{-6} — 10^{-8}) mm Hg.

Obok spektrometrów stosowane są również spektrografy masowe. Są to przyrządy, w których do detekcji jonów używa się klisz fotograficznych. Widmo masowe ma wówczas postać szeregu prążków o różnym zaczernieniu i przypomina optyczne widmo liniowe.

W geologii spektrometry masowe znalazły zastosowanie do wyznaczania wieku skał. Wykorzystuje się przy tym promieniotwórczość naturalną niektórych pierwiastków, wchodzących w skład skorupy ziemskiej, są to: uran, tor, potas i rubid. Stosowane metody nazywają się odpowiednio: uranowo-ołowiowa i torowo-ołowiowa, potasowo-wapniowa i potasowo-argonowa oraz rubidowo-strontowa.

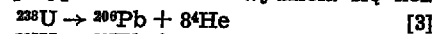
METODA TOROWO-OŁOWIOWA I URANOWO-OŁOWIOWA

Produktami rozpadu promieniotwórczego uranu i toru jest ołów i hel. Powstają tu jednak różne izotopy ołowiu. Przy rozpadzie toru powstaje izotop ołowiu 208 według reakcji:



Reakcja ta przebiega bardzo wolno i tzw. półokres rozpadu (tj. czas, w którym dana próbka rozpadnie się do połowy) wynosi $1,39 \cdot 10^{10}$ lat.

Przy rozpadzie uranu powstaje ołów 206 i 207, gdyż izotopy uranu rozpadają się według różnych schematów. Mianowicie uran 238 rozpadając się daje ołów 206, uran 235 wytwarza ołów 207. Jednocześnie — podobnie jak w przypadku toru — wydziela się hel.



Półokresy rozpadu izotopów uranu wynoszą odpowiednio $4,51 \cdot 10^9$ i $8,91 \cdot 10^8$ lat. Jak widać są to procesy przebiegające niesłychanie powoli.

W skałach zawierających uran i tor z biegiem czasu gromadzić się będzie ołów. W skałach torowych — ołów 208, w uranowych — 206 i 207. Z ilości nagromadzonego ołowiu wnioskujemy o wieku skały. Zadanie sprowadza się do dokładnego wyznaczenia zawartości ołowiu w skale. W tym celu zdejmując się widmo masowe ołowiu, różniące się od widma „zwykłego” ołowiu pochodzenia niepromieniotwórczego.

W widmie masowym ołowiu, będącego produktem rozpadu toru (ryc. 3) mamy tylko jedno maksimum, odpowiadające jonom ołowiu 207; w widmie ołowiu pochodzącego z rozpadu uranu dwa maksima odpowiadające jonom izotopów 206 i 207.

Często się zdarza, iż obok ołowiu pochodzenia promieniotwórczego skała zawiera także „zwykły” ołów. I w tych przypadkach wyznaczenie wieku skały jest możliwe. Z czterech izotopów ołowiu: 204, 206, 207 i 208 trzy ostatnie mogą być produktami rozpadu promieniotwórczego. Jeżeli zatem w skale oprócz ołowiu „zwykłego” znajduje się ołów pochodzenia promieniotwórczego, to w widmie masowym wystąpią wprawdzie maksima odpowiadające wszystkim czterem izotopom ołowiu (podobnie jak na ryc. 2), ale stosunki ilościowe pomiędzy poszczególnymi izotopami ulegną zmianie. Skały zawierające tor będą wzbogacone w ołów 208, skały zawierające uran — izotopy 206 i 207. Skład izotopowy ołowiu w fakciej próbce będzie inny niż dla „zwykłego” ołowiu. Wyznaczenie tych zmian pozwala obliczyć wiek skały.

Wróćmy jeszcze do schematów rozpadu [2] i [4]. Przy rozpadzie toru powstaje ołów 208 (reakcja 2). Aktualna liczba atomów toru i ołowiu 208 jest równa liczbie atomów toru w chwili powstania skały (pod warunkiem, że skała nie straciła w tym czasie ołowiu ani uranu). Zgodnie z podstawowym prawem rozpadu promieniotwórczego możemy zatem napisać:

$$^{208}\text{Pb} = (^{232}\text{Th}) (e^{\lambda_{232}t} - 1) \quad [5]$$

gdzie ^{208}Pb — aktualna liczba atomów ołowiu 208,
 ^{232}Th — „ „ „ „ toru 232,

λ_{232} — tzw. stała rozpadu (jest ona związana ze znanym nam półokresem rozpadu T

$$\text{zależnością } \lambda = \frac{0,693}{T},$$

t — wiek skały.

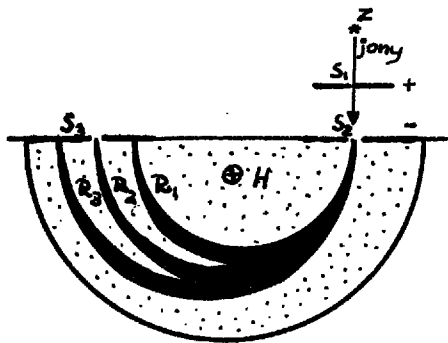
Analogiczne równania możemy napisać dla uranu (reakcja 3 i 4).

$$(^{206}\text{Pb}) = (^{238}\text{U}) (e^{\lambda_{238}t} - 1) \quad [6]$$

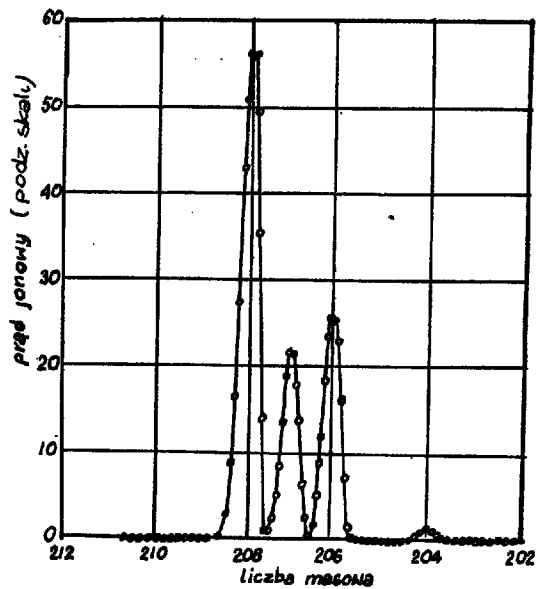
$$(^{207}\text{Pb}) = (^{235}\text{U}) (e^{\lambda_{235}t} - 1) \quad [7]$$

Symbole w nawiasach po lewej stronie oznaczają aktualne liczby atomów izotopów ołowiu, a po prawej — uranu, λ — stałe rozpadu izotopów uranu, t — wiek skały. Przekształcając równanie [5] na wiek skały, zawierającej tor otrzymamy następujące wyrażenie:

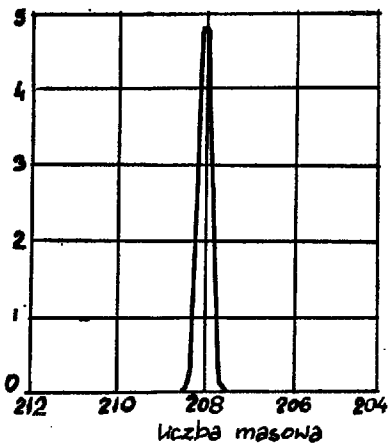
$$t = \frac{1}{\lambda_{232}} \ln \left(\frac{(^{208}\text{Pb})}{(^{232}\text{Th})} + 1 \right) \quad [8]$$



Ryc. 1. Schemat spektrometru masowego.
Fig. 1. Scheme of mass-spectrometer.

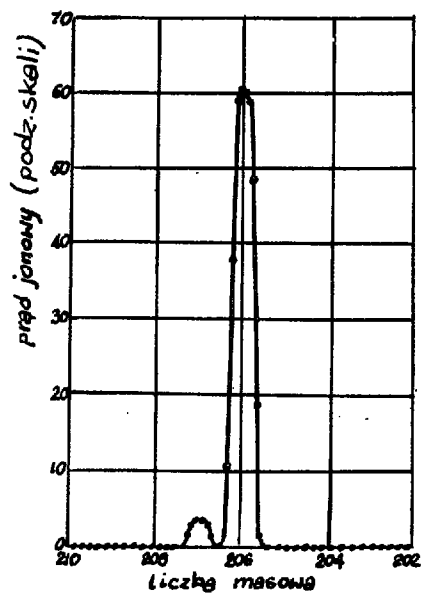


Ryc. 2. Widmo masowe ołowiu.
Fig. 2. Mass spectrum of lead.



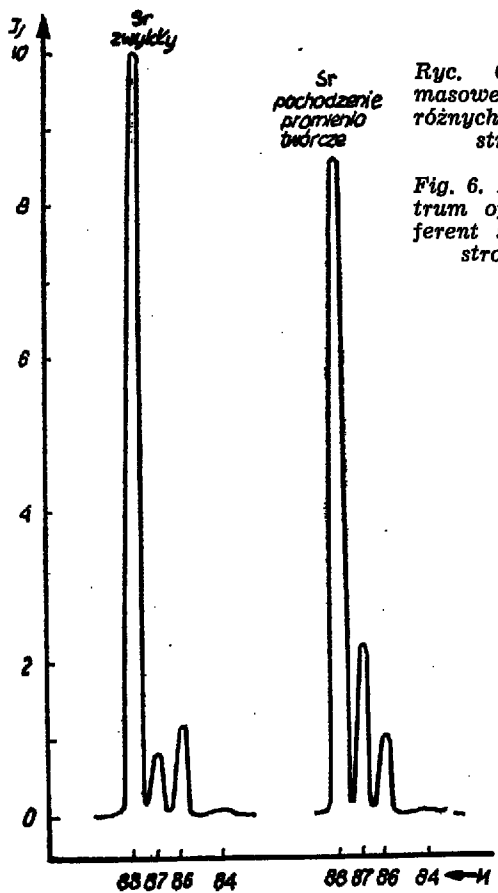
Ryc. 3. Widmo masowe ołowiu pochodzącego z rozpadu toru.

Fig. 3. Mass spectrum of lead that comes from thorium disintegration.



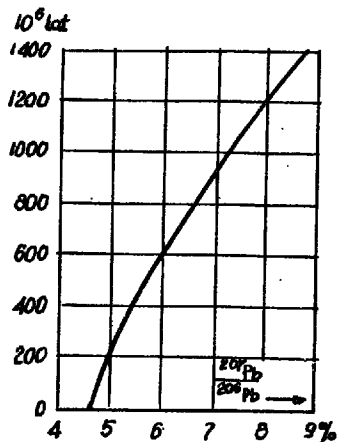
Ryc. 4. Widmo masowe ołowiu pochodzącego z rozpadu uranu.

Fig. 4. Mass spectrum of lead that comes from uranium disintegration.



Ryc. 6. Widmo masowe dwóch różnych próbek strontu.

Fig. 6. Mass spectrum of two different samples of strontium.



Ryc. 5. Wiek minerałów jako funkcja zawartości izotopów ołowiu.

Fig. 5. Age of minerals as a function of lead isotope contents.

Wyznaczenie wieku skał wymaga znajomości zawartości toru 232 i ołowiu 208. Analogicznie dla skał uranowych z równania [6] i [7] otrzymamy:

$$t_2 = \frac{1}{\lambda_{238}} \ln \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}} + 1 \right) \dots [9]$$

$$t_3 = \frac{1}{\lambda_{235}} \ln \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}} + 1 \right) \dots [10]$$

W tym przypadku do wyznaczenia wieku skały trzeba znać zawartość ołowiu 206 i uranu 238 lub ołowiu 207 i uranu 235. Można również wyznaczyć wiek skały tylko na podstawie zawartości ołowiu 206 i 207. Dzielać równania [7] i [6] stronami otrzymamy:

$$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}} = \frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}} \frac{e^{\lambda_{235}t} - 1}{e^{\lambda_{238}t} - 1} = \frac{1}{139} \frac{e^{\lambda_{235}t} - 1}{e^{\lambda_{238}t} - 1} \quad [11]$$

Wykres zależności wieku skał od stosunku ilości atomów izotopów ołowiu przedstawia ryc. 5.

W załączonej tabeli zebrano dane dotyczące wieku dwóch próbek skał (3). Wiek wyznaczano 3-krotnie: na podstawie zawartości ołowiu 206 i uranu 238, ołowiu 207 i uranu 235 i ze stosunku zawartości ołowiu 207 i 206. Jak widać (vide tab.) otrzymane wyniki są zgodne.

WIEK MINERAŁÓW W MILIONACH LAT

Nr próbki	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$
próbka 1	1000 ± 30	1020 ± 30	1000 ± 20
próbka 2	850 ± 40	860 ± 150	930 ± 150

Do spektrometru masowego wprowadza się zwykle nie sam ołów, lecz jakiś jego związek, najczęściej jodek lub siarczek ołowiu. Badaną próbkę umieszcza się w źródle jonów spektrometru masowego i ogrzewa w próżni. Jony ołowiu otrzymuje się przez bombardowanie par elektronami. Do analizy wystarcza próbka kilku miligramów ołowiu. Samo zdjęcie widma masowego jest sprawą kilku lub kilkunastu minut. Sporo czasu zajmują jednak czynności przygotowywania próbek i otrzymania wysokiej próżni. Przy pracach tego typu trzeba szczególnie dokładnie usunąć wszelkie ślady poprzedniej próbki, gdyż zanieczyszczenia mogą zmienić wyniki następnymi pomiarów. Z tego względu całą aparaturę wygrzewa się i starannie odgazowuje, często przez kilkanaście godzin. Szereg prac tego typu wykonał A. O. Nier (4) i jego współpracownicy. Pracowali oni z jodkiem ołowiu. Zużycie materiału wynosiło 13 mg jodku ołowiu, tj. około 6 mg ołowiu. Praktycznie analiza jednej próbki trwała 2 dni (łącznie z wygrzewaniem aparatury).

W ostatnich latach jony ołowiu uzyskuje się coraz częściej przez parowanie związków ołowiu (najczęściej galeny) z żarzonej nici wolframowej lub tantalowej. Tą drogą można analizować próbki, zawierające zaledwie kilka μg ołowiu (6).

We wszystkich wyżej omówionych reakcjach obok ołowiu powstawał także hel. Można byłoby więc również obliczać wiek skał na podstawie zawartego w nich helu. Te ilości są jednak bardzo małe. W ciągu roku 1 g uranu wydzieli $1,1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3$ helu. Wiek minerału wyznacza się z zależności:

$$t = \frac{\text{He (cm}^3\text{)}}{\text{U (g)}} 9 \cdot 10^6 \text{ lat}$$

Wzór ten jest słuszny przy założeniu, że ilość helu nie zmienia się od powstania skały. To założenie najczęściej nie odpowiada prawdzie, toteż metoda helowa była często kwestionowana, a ostatnio zarzucono ją zupełnie.

METODA POTASOWO-WAPNIOWA I POTASOWO-ARGONOWA

Potas naturalny posiada trzy izotopy: ^{39}K , ^{41}K i ^{40}K . Ten ostatni jest promieniotwórczy i rozpada się według 2 schematów, dając argon 40 lub wapń 40. Zatem minerały zawierające potas powinny być wzbogacone w ^{40}Ca lub ^{40}Ar . Metoda jest atrakcyjna z tego względu, że potas jest w przyrodzie pospolitym pierwiastkiem. Niestety stosowanie jej w praktyce napotyka na pewne trudności. Wapń jest ważnym składnikiem skorupy ziemskiej i zawiera blisko 97% izotopu 40. Tymczasem tylko 10% potasu 40, którego w potasie naturalnym jest zaledwie 0,16%, rozpada się z wydzielaniem wapnia, zaś 90% daje w wyniku rozpadu argon. Rzadko więc mamy taką sytuację, że zawartość wapnia 40 jest bardzo wyraźnie zmieniona wskutek rozpadu promieniotwórczego. Metoda potasowo-wapniowa jest stosowana przede wszystkim do skał ubogich w wapń.

W przypadku argonu sprawa pozornie przedstawia się znacznie lepiej ze względu na małą zawartość argonu w skorupie ziemskiej. Łatwo więc o wyraźne zmiany składu izotopowego argonu. Należy jednak pamiętać, że argon jest jednym ze składników atmosfery i istnieje możliwość dyfuzji obu „rodzajów” argonu. Trzeba więc wprowadzić pewne poprawki.

METODA RUBIDOWO-STRONTOWA

Rubid ma 2 izotopy: ^{85}Rb (72,8%) i ^{87}Rb (27,2%). Ten ostatni jest promieniotwórczy i rozpadając się przechodzi w ^{87}Sr . Zatem w skałach zawierających rubid z biegiem czasu gromadzi się także stront 87. Znajac zawartość ^{87}Sr i ^{87}Rb można obliczyć wiek skały analogicznie, jak dla uranu i toru

$$t = \frac{1}{\lambda_{87}\text{Rb}} \ln \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{87}\text{Rb}} + 1 \right) \dots [12]$$

Rubid rozpada się bardzo wolno (półokres rozpadu $6,1 \cdot 10^{10}$ lat), toteż ilości wydzielonego strontu są małe. Metoda ta nadaje się więc głównie dla obliczania wieku skał starych.

W przyrodzie występują 4 izotopy strontu: ^{84}Sr (0,56%), ^{86}Sr (9,86%), ^{87}Sr (7,02%) i ^{88}Sr (82,56%). Stwierdzono jednak wahania w składzie izotopowym strontu pochodzenia niepromieniotwórczego, co oczywiście utrudnia dokładne wyznaczenie ilości strontu 87, będącego produktem rozpadu promieniotwórczego i prowadzi do błędów w otrzymanych wynikach. Wiek skał obliczony metodą rubidowo-strontową jest z reguły wyższy niż wyznaczony innymi metodami. Metoda ta wymaga wprowadzenia pewnych poprawek.

Jony strontu otrzymuje się drogą termoemisji jonowej (próbki nanosi się na spiralę wolframową i ogrzewa w próżni). Widmo masowe strontu „zwykłego” i pochodzenia promieniotwórczego pokazuje ryc. 6.

Za pomocą spektrometru masowego badano również skład chemiczny i wiek meteorytów. Patterson, Brown, Tilton i Inghram stwierdzili, że w porównaniu ze skałami pochodzenia ziemskiego meteoryty zawierają ołów wzbogacony w izotop 204. Wasserburg i Hayden metodą potasowo-argonową wyznaczyli wiek 2 próbek meteorytów, otrzymując $(4,82 \pm 0,2) 10^9$ lat i $(4,58 \pm 0,2) 10^9$ lat.

LITERATURA

1. Duckworth H. E. — Mass Spectroscopy. Cambridge University Press, 1958.
2. Ewald H., Hintenberger H. — Methoden und Anwendungen der Massenspektroskopie. Verlag Chemie. Weinheim 1953.
3. Hess D. C., Brown H., Inghram M. G., Patterson G. — Measurement of trace quantities of uranium and lead in minerals. Mass Spec-

troscopy in Physics Research, U. S. Nat. Bur. Stand. Circular 522, 1953.

4. Izotopy w geologii. Izdatielstwo Inostrannoj Literatury. Moskwa 1954.
5. Rankama K. — Izotope Geology. Pergamon Press. London 1954.
6. Russel R. D. — The Mass Spectrometer as a Geological Instrument. Advances in Mass Spectrometry. London 1959.

SUMMARY

The author describes mass-spectrometer methods used for age determination of rocks by means of mass-spectrometer. This is an instrument working on the basis of selection of ions having various mass in a uniform magnetic field. When determining the age of rocks one uses natural radioactivity of some elements that are constituents of the earth's crust rocks. The article contains a description of several methods, a. o. thorium-lead, uranium-lead, potassium-calcium, potassium-argon and rubidium-strontium methods.

РЕЗЮМЕ

Автор описывает метод определения возраста пород при помощи масс-спектрографа. Масс-спектрограф является прибором, действующим по принципу разделения ионов с различной массой в однородном магнитном поле. В определении возраста пород используется естественная радиоактивность некоторых элементов, находящихся в составе земной коры. В статье описываются ториево-свинцовый, ураново-свинцовый, калиево-кальциевый, калиево-аргоновый и рубидиево-стронциевый методы.