

GIORGIO FERRARA (*)

RECENTI SVILUPPI DEI METODI DI GEOCRONOLOGIA ISOTOPICA

RIASSUNTO. — Vengono esaminate le due direzioni di sviluppo dei metodi della geocronologia isotopica. La prima è rappresentata dai miglioramenti tecnici dei metodi già in uso; la seconda dalla ricerca di nuovi metodi, il più promettente dei quali sembra essere al giorno d'oggi quello delle « tracce di fissione ».

SUMMARY. — Two possible ways of development of the geochronology are analyzed. The first is the improvement of the standard methods, by means of sophisticated techniques and automatized mass-spectrometers; the second is represented by the search of new methods; the most promising one seems to the author to be the so called « fission tracks » method.

Introduzione.

Prima di effettuare una breve panoramica sui recenti sviluppi della geocronologia isotopica è essenziale riflettere sul significato del dato numerico che le tecniche di misura di età a nostra disposizione ci forniscono quando le applichiamo a rocce intere o su minerali separati. Troppo spesso (e troppo facilmente) si è soliti assegnare al risultato di una serie di accurate operazioni analitiche il valore di un fatto ben preciso in sede geologica quale intrusione, metamorfismo ecc.. Innanzi tutto è bene ricordarsi che il rapporto radionuclide padre-nuclide figlio, che ci fornisce il valore dell'età di un minerale o di una roccia, rappresenta il momento dal quale il sistema in esame è sceso al di sotto di una certa temperatura per la quale non si ha più una perdita per diffusione.

Si misura quindi l'età del momento in cui il nostro sistema può considerarsi « chiuso ». Questo momento può, nel caso di rocce intru-

(*) C.N.R. Laboratorio per ricerche radiometriche applicate alla Geocronologia e alla Paleoecologia - Pisa.

sive e anche effusive coincidere con l'età geologica della messa in posto della roccia medesima, più difficile sarà sostenerlo nel caso di plutoni profondi o rocce metamorfiche. Questa premessa ha solo lo scopo di far riflettere il più possibile sull'interpretazione geologica del dato numerico e far considerare come più valide e sicure misure eseguite con diversi metodi su diversi minerali. L'insieme dei dati ottenuti potrà più significativamente contribuire all'interpretazione non solo di un'età, ma nella maggior parte dei casi, anche della storia geologica della roccia.

Miglioramenti tecnologici e limiti dei metodi già in uso.

La costruzione di spettrometri di massa sempre più sensibili e precisi ha portato non solo alla possibilità di eseguire misure su quantità sempre più piccole di materiale, ma ha contemporaneamente permesso di utilizzare in modo nuovo i risultati.

La possibilità di misurare con estrema precisione i rapporti isotopici e in particolar modo quello $\text{Sr } 87/\text{Sr } 86$ ci permette di risolvere tempi estremamente brevi qualora sia nota la composizione isotopica iniziale. Ricordiamo che l'equazione del decadimento radioattivo utilizzata per misure di età si presenta sotto la forma:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{87}\text{Rb}} + 1 \right) \quad (1)$$

L'utilizzazione di questa equazione prevede quindi la misura precisa della quantità di ${}^{87}\text{Sr}$ rad. Questa misura diviene sempre più difficile e meno precisa man mano che aumenta il contenuto di Sr comune, sino ad essere impossibile per quei sistemi così detti « poveri ». Per questi sistemi si utilizza l'equazione:

$$\left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{87}\text{Sr}} \right)_a = \left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)_i + \left(\frac{{}^{87}\text{Rb}}{{}^{87}\text{Sr}} \right)_a (e^{-\lambda t} - 1) \quad (2)$$

nella quale si ha a che fare solo con misure di rapporti isotopici. E' specialmente ad opera di Wasserburg e collaboratori che sono stati ottenuti i risultati più salienti in questo campo, con la costruzione di uno spettrometro di massa a campo magnetico programmabile (G. J. Wasserburg, D. A. Papanastassiou et al., 1969) nel quale l'opera-

zione dell'usuale lento scanning manuale del campo magnetico per determinare con precisione il centro e l'intensità della linea dello spettro è sostituita da un sistema che automaticamente e rapidamente porta il campo magnetico ai valori prefissati; in questo modo una maggiore percentuale del tempo viene impiegata per la misura della corrente ionica, che in questo caso viene integrata e misurata da un volmetro digitale che a sua volta è collegato ad un calcolatore. Con questo strumento si evitano in sostanza una serie di operazioni (lettura degli spettri su carta, lentezza dello scanning del campo magnetico, cambio di scala manuale ecc.) che limitavano sino ad oggi la possibilità di ottenere misure altamente precise.

Con uno spettrometro di questo tipo possono essere misurate composizioni isotopiche dello Sr sino alla 6^a cifra decimale, mentre con i normali spettrometri ciò è possibile solo sino alla 4^a e con rare eccezioni sino alla 5^a. Questa possibilità significa per quanto riguarda i problemi geologici poter determinare l'età di campioni di 50.000 anni qualora il loro rapporto Rb/Sr sia di 300 o più (D. A. Papanastassiou and G. J. Wasserburg 1969); questo rapporto è facilmente misurabile per diversi minerali ricchi di K (biotite, muscovite, ecc.). L'unica limitazione è rappresentata dalla conoscenza della composizione isotopica iniziale dello Sr, ma il problema può essere superato costruendo l'isocrona relativa ai diversi minerali contenuti in una roccia e la roccia totale stessa.

Questo strumento è stato però sino ad oggi utilizzato per lo studio di campioni di meteoriti e rocce lunari ed ha permesso agli autori di ottenere una serie di notevoli risultati tra i quali citiamo: la determinazione con il metodo del Rb/Sr dell'età di una condrite (olivenza) eseguita costruendo l'isocrona con i dati di cinque condriti di peso dai 4 ai 27 mg. Il risultato ottenuto è un'età di $4,53 \cdot 10^9$ anni con una composizione isotopica iniziale di 0.6994 (H. G. Sanz and G. J. Wasserburg, 1969).

Altrettanto notevole è lo studio eseguito su una condrite (guareña) nella quale fu possibile determinare il valore dell'esatta composizione isotopica iniziale utilizzando le fasi ricche di Sr e povere di Rb corrispondenti all'apatite e alla witheokite. Furono in questo caso determinate una composizione isotopica iniziale di 0.69995 ed un'età di $4.56 \cdot 10^9$ anni (G. J. Wasserburg et al., 1969).

E' evidente che uno strumento di questo tipo rappresenta un caso particolarmente eccezionale; esistono comunque strumenti che con par-

ticolari accorgimenti e modifiche possono fornire valori, come già detto, attendibili sino alla 5° cifra decimale. Con sensibilità e precisioni di questo tipo un fattore decisamente determinante è la contaminazione dell'ambiente e dei reattivi utilizzati nella purificazione e separazione chimica dei campioni. Basti pensare che nei casi su citati vengono utilizzati campioni di pochi μgr di Sr e quindi una particolare cura va dedicata alla purificazione dei reattivi e alla costruzione dei laboratori dove tali campioni vengono trattati.

Per quanto riguarda il metodo del K/Ar gli spettrometri di massa utilizzabili sono già sufficientemente sensibili e precisi per poter misurare campioni di rocce molto giovani.

In teoria con le tecniche a disposizione oggi giorno sarebbe possibile determinare con precisione l'età di un campione di un sanidino (10% K_2O) vecchio solo 100 anni se non vi fosse l'interferenza dell'Argon nell'atmosfera (G. B. Dalrymple and M. A. Lamphere, 1969).

I limiti del metodo nel caso di misure di età molto giovani (< 100.000 anni) risiedono in altri fattori, quali, oltre la contaminazione da argon dell'atmosfera, l'esistenza di 40 Ar in eccesso (I. McDougall et al., 1969) e la possibile presenza di Ar ereditato. Malgrado queste incertezze è stato possibile (G. B. Dalrymple, 1967) misurare età comprese tra 6.000 e 10.000 anni su sanidini di rocce vulcaniche.

Si può quindi concludere per quanto riguarda i metodi del Rb/Sr e K/Ar che i raffinamenti dei metodi raggiunti sino ad oggi sono tali da renderli utilizzabili nei casi più favorevoli per tutto l'arco dei tempi geologici.

Per quanto concerne i metodi basati sul decadimento radioattivo della famiglia dell'Uranio dobbiamo considerare come particolarmente promettente il metodo delle tracce di fissione (fission tracks), (R. L. Fleischer, P. O. Price and R. M. Walker, 1968). Siamo infatti di fronte ad un metodo del tutto nuovo sia da un punto di vista tecnico (non si usano spettrometri di massa) che dal punto di vista concettuale in quanto non è il decadimento radioattivo «sensu strictu» che viene sfruttato, bensì la fissione spontanea dell' U^{238} contenuto nei diversi minerali. I frammenti pesanti prodotti nella fissione creano danni da radiazione in quasi ogni tipo di materiale non conduttore sotto forma di stretti cilindri ($30\text{ \AA}$ in diametro e 10^{-3} cm di lunghezza per l' U^{238}). Questi cilindri che non sono altro che una serie di atomi dislocati

hanno una « reattività » chimica superiore al materiale inalterato che li circonda. Trattando il campione in esame con opportuni reagenti chimici riusciremo a sviluppare queste « tracce » si da renderle visibili ad un comune microscopio ottico; ogni traccia rappresenta il passaggio di una particella carica. L' U^{238} subisce la fissione spontanea con una costante di decadimento pari a 6.9×10^{-17} anni; il fenomeno è quindi soggetto ad una legge temporale ed il numero di « tracce » provocate in un minerale sarà perciò funzione del contenuto di U e del tempo trascorso dalla sua formazione. Determinando quindi la quantità di U e il numero di tracce potremo ricavare l'età del minerale. La difficoltà in principio è costituita dal fatto che, esclusi alcuni particolari minerali come zirconi, apatite, ecc. quelli più comuni costituenti le rocce più abbondanti sono poveri o poverissimi di U e risulta, quindi, difficile, se non impossibile, eseguire con i comuni metodi della chimica analitica la misura della quantità di questo elemento con la precisione necessaria per determinare un'età.

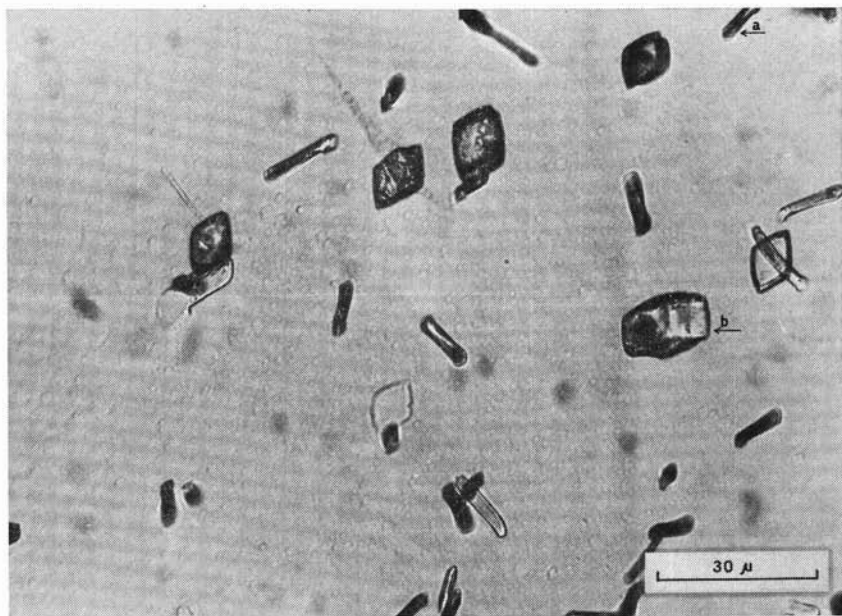


Fig. 1. — Tracce di fissione in muscovite. Nella foto sono evidenti le diverse dimensioni delle tracce fossili (a) e di quelle indotte (b).

Si ricorre, per la misura precisa di piccole quantità di U, ad un artificio: si sfrutta cioè la fissione artificiale dell'U235 (presente in rapporto costante con l'U238 in tutti i minerali) ad opera dei neutroni lenti irradiando con un flusso di neutroni noto il minerale in esame. Si avrà così la fissione artificiale dell'U235 che sarà evidenziabile, come quella spontanea, con un opportuno attacco chimico; si avrà cioè la formazione di tracce che chiameremo « indotte » distinguibili dalle altre perchè sottoponendo il minerale dopo l'irraggiamento al 2° attacco chimico avremo non solo lo sviluppo delle tracce indotte ma anche l'allargamento di quelle naturali o fossili (fig. 1).

In una stessa sezione potremo quindi contare i due tipi di tracce e ricavare l'età mediante l'equazione:

$$T = \frac{\Phi \delta}{\lambda_F n} \frac{\varrho_F}{\varrho_I} \quad (3)$$

T = età in anni;

Φ = dose dei neutroni termici (n/cm^2);

δ = sezione d'urto dei neutroni per la fissione dell' ^{235}U ;

λ_F = costante di decadimento per la fissione spontanea dell' ^{238}U ;

n = rapporto $\frac{^{238}\text{U}}{^{235}\text{U}}$;

ϱ_F = densità delle tracce fossili;

ϱ_I = densità delle tracce indotte.

I maggiori vantaggi di questo metodo, oltre alla sua relativa semplicità, sono: 1) utilizzazione, per la misura di quantità di minerali molto piccole: 2) possibilità di determinare l'età su minerali non utilizzabili con altri metodi (es. apatite); 3) misure di età molto giovani (< 100.000 anni) su minerali ricchi di Uranio (es. zirconi); 4) possibilità, anche con questo metodo di determinare non solo l'età, ma anche di studiare la storia geologica dei minerali e quindi della roccia in esame.

Per quanto concerne il primo punto i vantaggi sono ovvi specialmente quando si tratti o di materiale extraterrestre oppure di materiale terrestre di difficile reperimento (sondaggi profondi, materiale di fondo oceanico, ecc.). La possibilità di utilizzare minerali sino ad oggi inutilizzabili con i correnti metodi della geocronologia isotopica sembra essere molto promettente per quanto riguarda la possibilità di determinare l'età delle mineralizzazioni normalmente non associate a minerali databili con i metodi del K/Ar o del Rb/Sr.

Più determinante nel quadro della geocronologia è il terzo punto, cioè la possibilità di dare misure di età molto recenti. Abbiamo visto come utilizzando le tecniche ormai acquisite è possibile eseguire misure di età inferiori ai 100.000 anni sia con il metodo del Rb/Sr (ma con l'uso di uno strumento particolarmente sofisticato) o con il K/Ar ma con alcuni dubbi riguardo la possibile presenza di argon in eccesso. Utilizzando il metodo delle tracce di fissione sugli zirconi od altri minerali accessori ricchi di uranio è possibile eseguire precise misure di età con piccole quantità di materiale (G. Bigazzi e G. Ferrara, 1971). Inoltre utilizzando il fatto che gli zirconi contenuti nelle rocce basiche sono solitamente poveri di uranio questo metodo può essere applicato per determinare età relativamente vecchie ($10^7 \div 10^8$ M.A.) su rocce che raramente offrono la possibilità d'essere misurate con gli altri metodi.

La possibilità dello studio della storia geologica (termica) di una roccia deriva dal fatto che le tracce di fissione sono stabili nel tempo

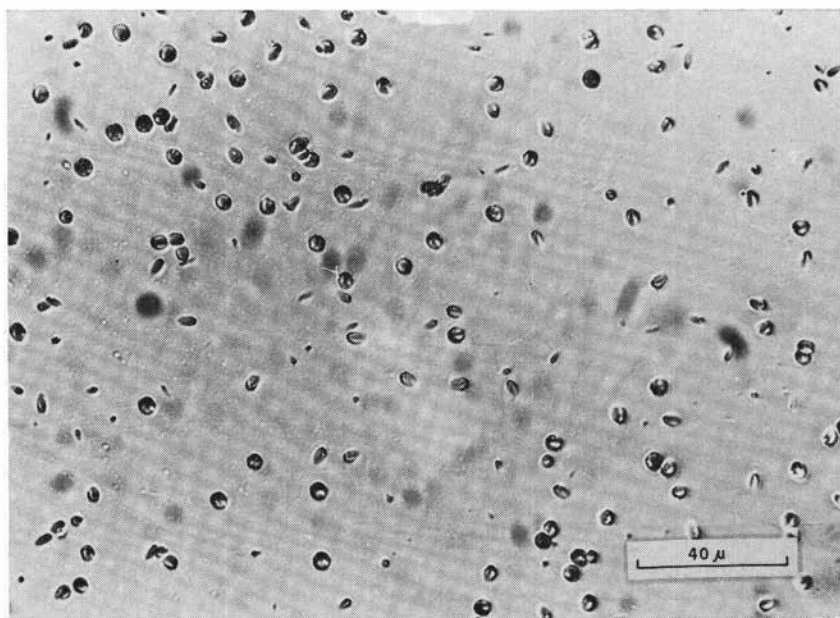


Fig. 2. — Tracce di fissione in vetro artificiale. Nei vetri naturali (ossidiane) esse hanno il medesimo aspetto.

solo al di sotto di una certa temperatura, superata la quale il danno reticolare prodottosi in seguito alla fissione tende a ripararsi, facendo sparire la traccia. Questa soglia di temperatura è diversa a seconda dei diversi minerali e può andare dai 300 gradi di un vetro di composizione feldspatica ai 700 degli zirconi sino a 1000 per il quarzo. In principio quindi la « datazione » d'un insieme di minerali di una stessa roccia può permettere la ricostruzione della storia termica della roccia medesima.

Il metodo delle tracce di fissione presenta quindi una grande flessibilità d'impiego unita ad una relativa semplicità; uno svantaggio del metodo è costituito dal « conteggio » manuale delle tracce, operazione molto laboriosa e difficile; non è stato infatti possibile sino ad oggi rendere automatica questa operazione.

BIBLIOGRAFIA

- BIGAZZI G. e FERRARA G., *Determinazione dell'età di zirconi con il metodo delle tracce di fissione*.
- DALRYMPLE G. B., *Potassium-argon ages of recent rhyolites of the Mono and Inyo craters, California*. Earth and Planetary Sci. Letters 3, 1967, 289-298.
- DALRYMPLE G. B., LAMPHERE M. A., *Potassium-argon dating*. Edit. W. H. Freeman and Co. S. Francisco, 1969.
- FLEISCHER R. L., PRICE P. B. and WALKER R. M., *Charged particle tracks: tools for geochronology and meteorite studies*. In *Radiometric dating for geologists*. Edit. E. I. Hamilton e R. M. Farquhar. Interscience Publis. London, 1968.
- MCDUGALL I., POLACH H. A. and STIPP J. J., *Excess radiogenic argon in young subaerial basalts from the Auckland volcanic field, New Zealand*. Geochem. Cosmochim. Acta, 32, 1968, 699-736.
- PAPANASTASSIOU D. A. and WASSERBURG G. J., *Initial strontium isotopic abundances and the resolution of small time differences in the formation of planetary objects*. Earth and Planetary Sci. Letters 5, 1969, 361-376.
- SANZ H. G. and WASSERBURG G. J., *Determination of an internal ^{87}Rb - ^{87}Sr isochron for the olivine chondrite*. Earth and Planetary Sci. Letters 6, 1969, 335-345.
- WASSERBURG G. J., PAPANASTASSIOU D. A., NERROW E. V. and BAUMAN C. A., *A Programmable Magnetic Field Mass Spectrometer with on Line Data Processing*. Rev. Sci. Instr. 40, February 1969, 288-195.
- WASSERBURG G. J., PAPANASTASSIOU D. A. and SANZ H. G., *Initial strontium for a chondrite and the determination of a metamorphism or formation interval*. Earth and Planetary Sci. Letters, 7, 1969, 33-43.

Interventi

M. Fornaseri: Il prof. Ferrara ha accennato ai perfezionamenti tecnici ottenuti da Wasserburg nelle determinazioni isotopiche del rubidio e dello stronzio. Potrebbe darsi qualche informazione più particolareggiata?

Quali speranze vi sono di portare i nostri strumenti a un livello paragonabile a quello ottenuto da Wasserburg?

G. Ferrara: Per quanto riguarda la prima parte della domanda, dovrei scendere in particolari tecnici tediosi, che suggerirei di ricavare dalla pubblicazione di S. J. Wasserburg e coll. nella Rev. Sci. Instr. del febbraio 1969. In quanto alle nostre possibilità di costruire o modificare strumenti in commercio sino ad ottenere risultati paragonabili a quelli ottenuti da Wasserburg esse sono senz'altro realizzabili dal punto di vista tecnologico.

M. Fornaseri: Alla prof. Jäger e al prof. Ferrara chiedo quali sono i limiti attualmente raggiunti per le età giovani col metodo Rb/Sr.

E. Jäger: E' un limite chimico non spettrometrico.

G. Ferrara: La mia risposta è solo un ampliamento di quella della prof. Jäger; per limite chimico s'intende sia le possibilità di contaminazione da parte dei reattivi e dell'ambiente sia quella intrinseca al campione stesso, cioè la presenza di Sr comune nel campione. In condizioni favorevoli sono databili anche campioni aventi pochi milioni di anni.

G. Dessau: Il metodo delle tracce di fissione è applicabile ai solfuri metallici?

Corrisponde a verità quanto ho sentito dire che le tracce di fissione tendono a « cicatrizzarsi » ed a scomparire col tempo nei solfuri, specialmente nella galena?

G. Ferrara: Per i solfuri metallici non mi risulta che vi siano dati in letteratura su questo argomento. E' tuttavia presumibile che, dato il tipo di legame, in questi composti le tracce di fissione si debbano cancellare piuttosto rapidamente, al contrario di quanto avviene nei silicati.

B. Zanettin: Chiede qualche precisazione sulla possibilità di determinare l'età degli effetti termici subiti da una roccia.

G. Ferrara: Dal momento che i diversi minerali che compongono una roccia hanno sensibilità differenti, cioè una « soglia » di temperatura diversa per il fenomeno del « fading », cioè la scomparsa delle tracce di fissione, è possibile, noti questi dati da esperimenti di laboratorio, tentare di ricostruire la storia termica della roccia stessa.

G. Rigault: Nella formula per la datazione con il metodo delle tracce di fissione compare il rapporto $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ che, essendo funzione del tempo, può influenzare i risultati ottenuti. Qual'è l'errore relativo che si introduce considerando tale rapporto costante?

G. Ferrara: Dato che il metodo delle tracce di fissione è da considerarsi utile per determinazioni di età di campioni di poche centinaia di milioni di anni, il problema della variazione con il tempo del rapporto $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ non si pone.

P. Gasparini: Vorrei sapere se lo spettrometro di massa ad alta precisione di Wasserburg è stato in effetti applicato alle datazioni Rb/Sr di rocce terrestri più giovani di 5-6 m.a.

G. Ferrara: No, per quanto mi risulta sino ad oggi.

P. Zuffardi: All'Istituto Pasteur (Parigi) sono stati isolati microorganismi piombo-digestori da una galena tunisina.

Esiste quindi, almeno teoricamente, la possibilità di un frazionamento biochimico degli isotopi del piombo. Ciò potrebbe invalidare il metodo Pb/Pb.

Gradirei sentire l'opinione del relatore, e gradirei sapere se esistono studi in questo campo. Grazie.

G. Ferrara: Non sono a conoscenza di studi in questo campo. In ogni caso il fenomeno è del tutto trascurabile per quanto riguarda le determinazioni di età delle galene con il metodo Pb/Pb, specialmente tenendo in mente che si tratta di « età modello » soggette ad incertezze notevolmente superiori a quelle poco probabili di un frazionamento biochimico.

M. Fornaseri: Chiede al prof. F. Bella di illustrare le ricerche in corso sulle possibilità di datazioni geologiche con il metodo della « Electron Spin Resonance » (ESR).