

ATTUALI PROBLEMI DELLE DATAZIONI COL METODO K-Ar

RIASSUNTO. — Viene fatto il punto sulle attuali vedute che si hanno a proposito di alcuni fondamentali problemi delle datazioni col metodo K-Ar. Eccesso di ^{40}Ar radiogenico, perdita di ^{40}Ar radiogenico, eccesso di ^{36}Ar , costituiscono le fonti di frequenti anomalie che gli sperimentatori rilevano nelle loro ricerche. Vengono presentati e analizzati criticamente i vari meccanismi proposti per spiegare sia le età che risultano in eccesso che quelle che si riscontrano in difetto rispetto all'età vera: per eccesso di ^{40}Ar rad. ⁽¹⁾ si può dire che gli studi fisici sulla diffusione non hanno fornito risultati quantitativamente utilizzabili, mentre gli studi sui sistemi naturali hanno portato alla costruzione di una scala di retentività relativa da parte dei minerali più in uso nel metodo, infine per quanto riguarda l'eccesso di ^{36}Ar nessun meccanismo presentato per spiegarne l'origine è esente da critiche e gli studi in proposito sono troppo scarsi; allo stato attuale delle ricerche si può affermare che l'eccesso di ^{40}Ar rad. si presenta con limitata frequenza e può interessare la datazione di materiali recenti mentre la perdita di ^{40}Ar radiogenico rimane il problema fondamentale per chi opera con questo metodo.

ABSTRACT. — The actual problem of K-Ar dating method are focused. ^{40}Ar excess, ^{36}Ar excess, ^{40}Ar loss are the most important anomalies the scientists have to deal with to explain anomalous ages. The mechanism causing younger and older ages in minerals and rocks are critically discussed. ^{40}Ar excess and consequently older ages are caused by occlusion of ^{40}Ar gas in equilibrium with crystallizing materials or by xenolithic contaminations.

^{36}Ar excess is not very well explained, because of the relative leak in the researches on this subject and the proposed mechanisms can be subjected to criticism.

^{40}Ar losses and younger ages are caused in the majority of cases by diffusion processes; ^{40}Ar excess can be troublesome in age determination of young rocks whereas ^{40}Ar losses may influence also the age determination of old rocks.

Introduzione.

Non sono passati molti anni da quando nel 1948 ALDRICH L. T. e NIER A. O. [1] ottennero le prime datazioni col metodo K-Ar; da allora enormi progressi sono stati compiuti in questo settore, moltissimi

⁽¹⁾ ^{40}Ar rad = ^{40}Ar radiogenico.

laboratori sono sorti un po' dovunque, le tecniche analitiche sono state raffinate a tal punto che è ora possibile ottenere buoni risultati su rocce che vanno dall'olocene all'archeozoico. Il campo di applicabilità del metodo è stato esteso ai più svariati tipi di rocce e i più diversi problemi della geologia storica hanno trovato spesso adeguata soluzione, la letteratura si è a tal punto arricchita di dati sperimentali che si pone il problema di una loro adeguata classificazione e la creazione di un atlante generale geocronologico storico e regionale. Man mano però che le tecniche venivano perfezionate e la letteratura si arricchiva di risultati sperimentali, emergevano sempre più frequentemente delle anomalie rappresentate in genere da età in difetto o in eccesso rispetto a quello che si poteva presumere per motivi stratigrafici, per cui molti ricercatori si sentivano sollecitati a interessarsi sempre più a problemi di carattere teorico connessi con il metodo e a sviluppare teorie atte a spiegare queste anomalie.

Compito di questa relazione è quello di fare il punto sulle attuali conoscenze che tendono a spiegare gli eccessi o i difetti di età che talvolta è dato osservare, in particolare saranno trattati i seguenti argomenti:

- I) Eccesso di ^{40}Ar radiogenico;
- II) Eccesso di ^{36}Ar ;
- III) Perdita di ^{40}Ar radiogenico.

I) Eccesso di ^{40}Ar radiogenico.

Una delle assunzioni fondamentali delle datazioni col metodo K-Ar è che il materiale sottoposto all'analisi non contenga ^{40}Ar in addizione a quello che è stato prodotto per decadimento radioattivo del ^{40}K e a quello, di solito presente, proveniente dall'inquinamento atmosferico avente composizione isotopica nota; le numerose datazioni riportate dalla letteratura suggeriscono che questa assunzione è valida per la maggior parte dei casi, tuttavia, specialmente per rocce giovani, sono state talvolta osservate età più vecchie del previsto e ciò è stato attribuito alla presenza di ^{40}Ar estraneo. Vi sono diversi modi con i quali questo ^{40}Ar estraneo può essersi originato, è pertanto necessaria una precisa terminologia che li caratterizzi.

L⁴⁰Ar che in qualche modo è stato occluso nelle rocce e nei minerali attraverso processi di diffusione è chiamato « Eccesso di ⁴⁰Ar S.S. (2) », i dati disponibili indicano che tale eccesso non supera in genere le 10⁻¹¹ moli/gr (DALRYMPLE G. B., LANPHERE M. A. (1969)[9]). L⁴⁰Ar formatosi durante la storia premetamorfica di una roccia, poi parzialmente perduto durante il processo metamorfico successivo, infine ereditato dai nuovi edifici cristallini, è chiamato « ⁴⁰Ar metamorfico ereditato », l⁴⁰Ar dovuto alla presenza di materiali xenolitici è chiamato « ⁴⁰Ar ereditato per contaminazione ». Le quantità dell⁴⁰Ar metamorfico e di quello di contaminazione presenti in un certo campione possono essere molto variabili. Mentre l'« eccesso di ⁴⁰Ar S.S. » può essere insidioso esclusivamente per la datazione di minerali e rocce molto giovani o a basso contenuto in potassio, quello ereditato, può inficiare anche le datazioni effettuate su rocce molto antiche.

Eccesso di ⁴⁰Ar S.S.

Eccessi di gas inerti nei minerali furono osservati per la prima volta da Lord Reyleigh nel 1908, egli mise in evidenza che alcuni minerali quali il berillo, la silvite, la halite, la carnallite, contenevano He in eccesso rispetto a quello che ci sarebbe aspettato dal decadimento radioattivo dell'uranio e del torio in essi contenuti; DAMON P. E. e KULP J. L. (1958) [10] confermarono queste osservazioni per l'argon e studiarono per primi l'eccesso di ⁴⁰Ar in vari minerali. « ⁴⁰Ar in eccesso » è stato ritrovato nella tormalina, nell'orneblenda, nei feldspati, nella flogopite, nella biotite, nei pirosseni, nella sodalite, nelle inclusioni fluide del quarzo e della fluorite, in quasi tutti i tipi di rocce e in special modo nei basalti. Per stabilire se una roccia contenga « ⁴⁰Ar estraneo », qualsiasi sia la sua provenienza, è necessario ricorrere alla datazione dello stesso minerale o dei minerali coesistenti con altri metodi geocronologici e aiutandosi, quando è possibile, con quelli stratigrafici. Una volta che si è riconosciuta la presenza di ⁴⁰Ar estraneo è necessario stabilire a quale tipo esso appartenga; a questo interrogativo non sempre è facile rispondere con certezza; la presenza di minerali xenolitici viene evidenziata dall'esame petrografico e così pure l'eventuale metamorfismo che ha investito la roccia. Non vi è

(2) S.S.: senso stretto.

nessun dubbio sull'esistenza di « ^{40}Ar in eccesso S.S.» specialmente nelle rocce profonde: tuttavia questo fenomeno rappresenta più l'eccezione che la regola.

*Disponibilità di ^{40}Ar nella crosta e nel mantello
e processi di occlusione.*

Un semplice calcolo basato sull'abbondanza del potassio nella crosta terrestre e quello presunto nel mantello mostra che l' ^{40}Ar nell'atmosfera è solo una frazione di quello che è stato prodotto dal decadimento radioattivo del ^{40}K dal tempo della formazione della terra, il resto, tralasciando in prima approssimazione quello perduto negli spazi cosmici, deve essere rimasto occluso nell'interno delle rocce cristalline e subcristalline. La formazione delle rocce ignee avviene per cristallizzazione da una fase liquida più o meno ricca di gas e la formazione di rocce metamorfiche può implicare una fusione parziale o totale o quanto meno una estesa ricristallizzazione: nei processi metamorfici ci si aspetta una liberazione dell' ^{40}Ar radiogenico accumulatosi nella storia precedente della roccia. Cosa succede a questo gas? Sfugge esso rapidamente oppure rimane occluso nelle rocce dove diviene disponibile per una sua utilizzazione? Studi effettuati da BOATO G. et al. (1952) [3], ZARTMAN R. E. ed al. (1961) [24], WASSERBURG G. J. ed al. (1963) [23], FERRARA G. ed al. (1963) [14] su gas naturali provenienti da fumarole e soffioni hanno mostrato una forte presenza di ^{40}Ar , ciò fa pensare che ^{40}Ar venga liberato continuamente per degassamento dei materiali cristallini e sub-cristallini. Sembra dunque assai attendibile che ^{40}Ar sia presente in equilibrio con i materiali che cristallizzano in condizioni intrusive o metamorfiche. Sui modi con cui l' ^{40}Ar può rimanere occluso nei cristalli sono stati elaborati i tre meccanismi seguenti (DAMON P. E., KULP J. L. (1958) [10]):

- 1) ^{40}Ar si genera nei minerali attraverso processi nucleari diversi dal decadimento del ^{40}K .
- 2) ^{40}Ar diffonde nei cristalli dall'esterno dopo la loro formazione.
- 3) ^{40}Ar , sciolto nei fusi, viene occluso dai cristalli al momento della loro formazione.

La prima ipotesi non è stata suffragata da nessuna spiegazione né teorica né sperimentale: nessuna reazione nucleare conosciuta può

spiegare ^{40}Ar in eccesso. La seconda, considera possibile una continua liberazione di ^{40}Ar dai cristalli dove si trova più concentrato verso quelli dove si trova più diluito; attraverso questo processo, per alcuni aspetti di tipo metasomatico, l'argon tenderebbe a uniformare la sua concentrazione nei minerali e nelle rocce. Costruire un modello sperimentale atto a verificare la portata di questo fenomeno non è impresa facile, osservare la migrazione di un gas concentrato in un cristallo verso un'altra fase solida a contatto è impossibile in tempi brevi come quelli a disposizione per le misure di laboratorio e peranto si è ricorso ad esperienze di diffusione gas-solido. Esperimenti di questo tipo sono stati condotti da KARPINSKAJA T. B. ed al. nel (1961) [20]. Questi ricercatori assoggettarono una muscovite a una pressione parziale di

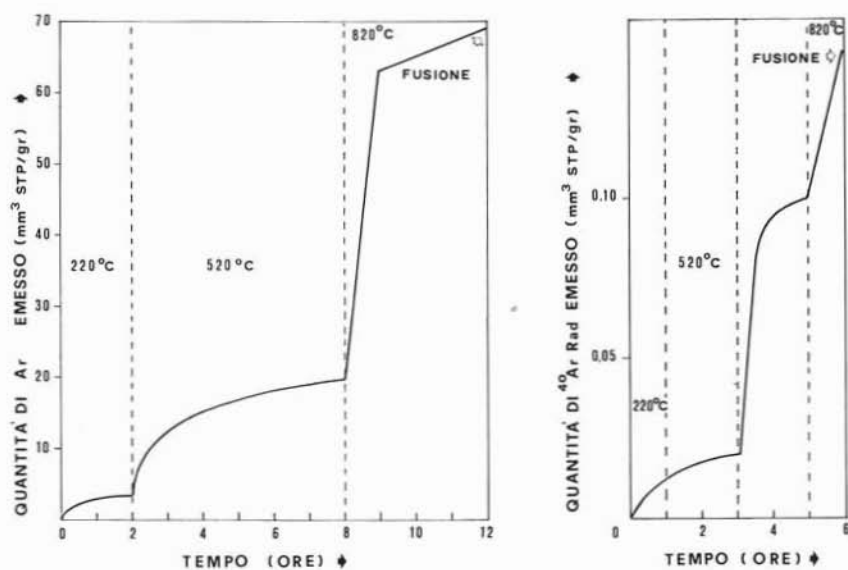


Fig. 1. — Muscovite nella quale l'argon era stato immesso a alta temperatura e pressione.

Fig. 2. — Muscovite naturale.

(Figure estratte da G. B. Dalrymple, M. A. Lanphere 1969 K-Ar Dating, pag. 139. W. H. Freeman and Company Copyright C 1969).

argon di 2800-5000 atmosfere nell'intervallo di temperatura di 740°C-860°C per periodi di tempo variabili da 3 a 10,5 ore; si vide che la muscovite assorbiva quantità di argon variabili da 4.10^{-7} a 4.10^{-6} moli/gr; 1^{40}Ar diffondeva dunque nel solido. Quando questi cristalli venivano poi scaldati nel vuoto, circa il 60% dell'argon veniva rilasciato già alla temperatura di 520°C e la curva di degassamento per la muscovite così trattata era del tutto simile a quella di una muscovite naturale. Da ciò KARPINSKAJA e i suoi collaboratori dedussero che 1^{40}Ar era entrato nel reticolo cristallino e non era stato semplicemente assorbito in superficie. In fig. (1) e (2) sono riportate le curve sperimentali di degassamento. A questo meccanismo vengono sollevate le seguenti obiezioni:

- a) non si conosce sufficientemente ⁽³⁾ la dinamica della diffusione dei gas nei solidi per cui non è possibile fare un bilancio teorico neppure approssimativo;
- b) attraverso questo meccanismo non è possibile spiegare l'inomogeneità del contenuto di ^{40}Ar trovata da DEMON P. E. e KULP J. L. (1958) [10] dentro cristalli singoli.

Per questo e per altri motivi la maggior parte dei ricercatori, è incline a considerare più importante il terzo dei meccanismi prospettati, è tuttavia probabile che un certo ruolo sia esercitato anche dalla diffusione d'argon dall'esterno.

Per quanto riguarda l'ipotesi dell'occlusione, essa trova il favore della maggior parte dei ricercatori; è infatti dimostrato statisticamente che a parità di età dei minerali, l'eccesso di ^{40}Ar aumenta all'aumentare del volume della cella elementare, per esempio i ciclosilicati con i loro larghi tunnel strutturali contengono molto maggior « eccesso di ^{40}Ar » rispetto a quello contenuto nelle strutture compatte come quelle dei pirosseni; con questo modello si spiegherebbe inoltre l'inomogeneità della concentrazione dell' ^{40}Ar , questa infatti può essere interpretata come effetto della migrazione del gas verso le parti ancora fuse mentre se fosse vero il modello della diffusione assisteremmo a un gradiente

(*) Nel terzo degli argomenti trattati viene chiarito questo aspetto del problema.

continuo decrescente dal bordo verso l'interno del cristallo (DAMON P. E. e KULP J. L. (1958) [10]. L'eccesso di ^{40}Ar che si rinviene nelle bolle gassose dei cristalli rappresenta infine una inequivocabile evidenza del fenomeno dell'occlusione; sarebbe infatti termodinamicamente assurdo che ^{40}Ar andasse a concentrarsi per diffusione proprio nelle bolle.

Il processo dell'occlusione è basato sull'idea che l' ^{40}Ar contenuto nel gas crostali e sub-crostali, in equilibrio con i materiali fusi, venga ocluso da questi al momento della cristallizzazione. Diverse sono le prove di laboratorio a sostegno di questa ipotesi: KIRSTEN T. ed al. (1968) [22] hanno mostrato che l'enstatite cristallizzando in presenza di pressioni parziali di gas inerti ocluse nel suo reticolo quantità proporzionali alle pressioni parziali di questi secondo la legge di HENRY: in fig. 3 sono riportate le curve sperimentali ottenute. KIRSTEN ha inoltre mostrato che i gas nobili passano in soluzione nel fuso

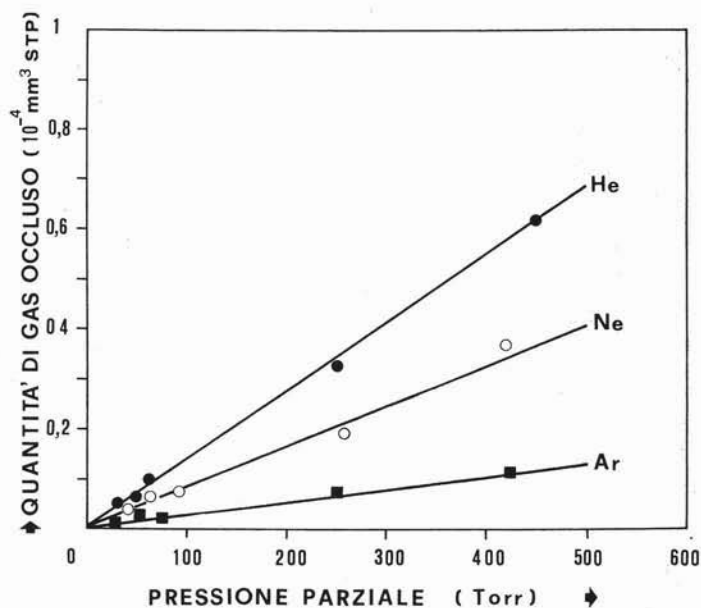


Fig. 3. — Quantità di gas nobili ocluse in un fuso di enstatite in funzione della pressione ($T = 1500^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$).

(Figura estratta da Kirsten T. Jour. of Geophys. research 73, 2809).

di enstatite e non vengono semplicemente assorbiti in superficie. Esperimenti condotti da FYFE W. S. (1969) [16] mostrano che circa $7 \cdot 10^{-10}$ moli/gr di argon possono essere disciolte in un fuso di composizione granitica alla pressione di soli 2 kilobar. KARPINSKAJA T. B. ed al. (1967) [21] hanno dimostrato che è possibile per la muscovite occludere argon durante il processo di cristallizzazione. Nei loro esperimenti essi sintetizzarono una muscovite da un gel colloidale alla temperatura di 640°C e sotto una pressione di acqua e argon in proporzioni variabili. La pressione totale era di 3500-4200 atmosfere, la muscovite così preparata conteneva fino allo 0,5% in argon!

Questo esperimento non è stato fatto con altri minerali ma sarebbe sorprendente trovare un comportamento diverso. Da quanto abbiamo detto sembra possibile affermare che il processo di occlusione sia quello che spieghi meglio l' ^{40}Ar in eccesso.

^{40}Ar ereditato per contaminazione.

Abbiamo già detto che questo tipo di ^{40}Ar è quello che lo sperimentatore rileva dalle misure analitiche quando il materiale che lui ritiene rappresentativo di un determinato evento geologico è invece inquinato da materiali estranei. Le rocce plutoniche o metamorfiche contengono qualche volta materiali xenolitici, ma si pensa, talvolta a torto, che essi siano stati sufficientemente degassati; la presenza di eventuale ^{40}Ar in eccesso in questi tipi di rocce si attribuisce di solito alle fonti già descritte. Per le rocce effusive il problema della contaminazione xenolitica è invece molto importante. Nei tufi, nelle ignimbriti, nei materiali piroclastici in genere, in minor misura nelle lave, sono spesso presenti materiali estranei presi dalle pareti dei condotti di emissione o dai terreni circostanti. Nelle rocce sedimentarie la contaminazione proviene dai materiali detritici; per esempio, una roccia sedimentaria glauconitica può contenere due tipi di glauconiti, una detritica e una autigena, inoltre il materiale autigeno può essersi formato accrescendosi su un germe di condensazione rappresentato dallo stesso minerale o da altri minerali potassici ma di età molto superiore. Questo aspetto della contaminazione è certamente il più insidioso; molto spesso negli altri casi lo sperimentatore attraverso la cernita accurata dei cristalli può eliminare i materiali estranei.

Effetti dell' ^{40}Ar ereditato per contaminazione.

L'effetto di questo tipo di inquinamento è ovviamente funzione del rapporto fra le quantità del minerale autigeno della roccia e degli xenoliti, delle età e dei contenuti in potassio. Tale effetto può essere stimato approssimativamente servendosi della formula:

$$t_1 = t_3 + f t_2 \frac{K_2}{K_1} \quad (1)$$

dove:

t_1 = età apparente del minerale autigeno;

t_2 = età del contaminante;

t_3 = età vera del materiale inquinato;

f = frazione del contaminante;

K_2 = contenuto in potassio del contaminante;

K_1 = contenuto in potassio del campione.

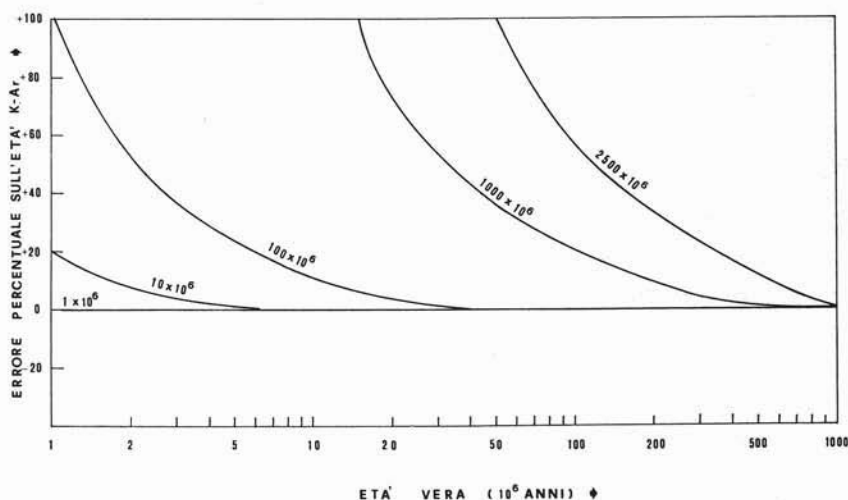


Fig. 4. — Errore percentuale nelle età K-Ar in funzione dell'età del campione quando è presente l'1% di un contaminante a egual contenuto in potassio e per diverse età del contaminante.

(Figura estratta da G. B. Dalrymple, M. A. Lanphere, 1969. K-Ar dating pag. 142. W. H. Freeman and Company Copyright C 1969).

In fig. 4 viene mostrato l'errore percentuale in funzione dell'età che si commette in una determinazione K-Ar quando il contaminante è l'1% del totale e per diverse età del contaminante; (per entrambi i campioni è assunto eguale il contenuto in potassio).

Dalla figura risulta evidente che l'effetto di ^{40}Ar ereditato è molto più sensibile sulle rocce giovani rispetto a quelle vecchie; risulta anche evidente che se il contaminante è più giovane del contaminato l'errore introdotto è trascurabile.

Mentre un tempo era opinione corrente tra i ricercatori che gli xenoliti presenti nelle lave e nelle piroclastiti, data l'alta temperatura, avrebbero perso per degassamento tutto il loro ^{40}Ar radiogenico accumulato precedentemente, attualmente si pensa che ciò non sia vero specialmente per i materiali piroclastici; le rocce vulcaniche si raffreddano infatti abbastanza rapidamente e il degassaggio può non essere completo; DALRYMPLE G. B. (1964) [7] ha studiato fino a che punto gli xenoliti possono essere privati del loro ^{40}Ar , egli ha preso in esame un feldspato potassico proveniente da uno xenolite di granito occluso in una colata basaltica del tardo pleistocene (60.000 anni) sulla quale era stata ottenuta un'età K-Ar di circa 2 milioni di anni; lo xenolite proveniva da un plutone di circa 90 milioni di anni e ancora conteneva circa il 2% del suo ^{40}Ar radiogenico, anche se la temperatura della lava, quando fu eruttata, non era certo inferiore a 1100°C ; gli xenoliti presenti nei tufi contengono certamente percentuali superiori perchè la temperatura di emissione è più bassa e il tempo di raffreddamento più breve CURTIS G. H. 1966 [6] riporta che gli xenoliti granitici inglobati nel tufo del Katamai (Alaska), messo in posto nel 1912, forniscono un'età di circa 4 milioni di anni. Un altro effetto dovuto ai materiali estranei, descritto sempre dallo stesso autore, è quello presentato da un tufo dell'Eifel (Germania), esso infatti forniva per il sanidino un'età K-Ar variabile da 200.000 a 500.000 anni mentre le datazioni sui carboni fossili intercalati nel tufo eseguite col metodo del C_{14} fornivano un'età di 12.000 anni; la notevole differenza presentata tra i due metodi e la dispersione dei risultati dell'età effettuate sul sanidino facevano pensare a una distribuzione in omogenea di xenocristalli di sanidino nel tufo.

Come ho già detto all'inizio di questo capitolo le anomalie di ^{40}Ar in eccesso non sono numerose, è tuttavia importante che una problematica del genere sia presente nei ricercatori che operano con questo metodo nell'interpretare risultati talvolta aberranti in cui ci si può

imbattere; in ogni caso è bene non sottovalutare il fatto che probabilmente una delle più importanti sorgenti di inquinamento da materiali estranei è proprio il laboratorio. Per concludere questo argomento viene riportato in fig. 5 un istogramma costruito con 18 campioni di lave storiche (DALRYMPLE G. B. 1969 [9] in cui era presente « ^{40}Ar radiogenico in eccesso »; si può vedere da una rapida ispezione che la frequenza massima con cui l'eccesso si manifesta è intorno alle 10^{-13} moli/gr.

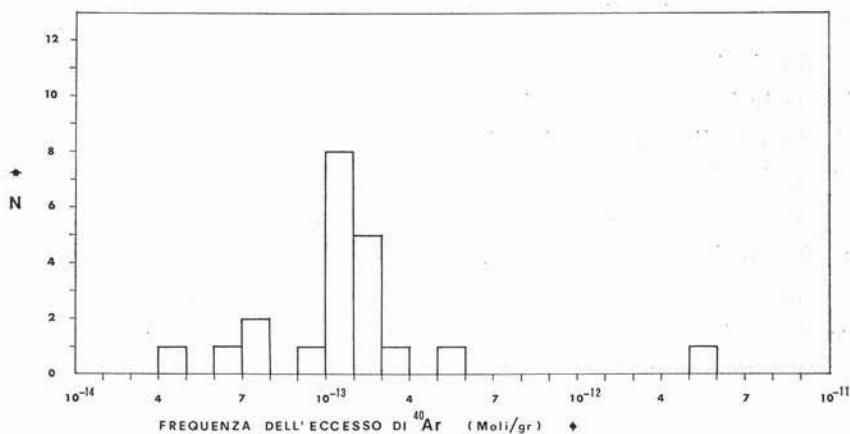


Fig. 5. — Distribuzione di frequenza di « ^{40}Ar rad in eccesso » in 18 lave storiche.

(Figura estratta da G. B. Dalrymple 1969. *Earth and Planetary Science letters* 6, pag. 49).

II) Eccesso di ^{36}Ar .

Nel 1969 DALRYMPLE G. B. [9] pubblicava l'importante lavoro sull'eccesso di ^{40}Ar in lave storiche di cui ho parlato nell'argomento precedente.

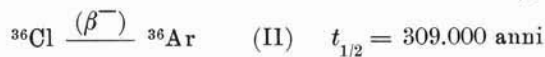
Prima di accingersi allo studio di questo delicato problema, DALRYMPLE si preoccupò di mettere a punto e raffinare le tecniche analitiche in modo da escludere eventuali errori dovuti a frazionamenti o discriminazioni strumentali. Non starò qui a descrivere fino a che punto questo studioso abbia posto cura nell'eliminare ogni possibile fonte di errore strumentale e passerò alla discussione dei risultati ottenuti. Delle numerose lave storiche studiate, alcune non contenevano

affatto eccessi di nessun genere di ^{40}Ar radiogenico, altre invece ne mostravano, infine in alcune, il rapporto $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ era inferiore al valore accettato per il rapporto isotopico atmosferico e cioè 295,5; le età di queste lave risultavano pertanto essere negative! Questo tipo di anomalia era stata osservata già su alcune meteoriti da vari autori e su gas vulcanici della kamtchatka da Cherdyntsev e Shitov nel 1967 [5]. In Tab. 1 sono riportati i valori ottenuti da DALRYMPLE. Per spiegare questo fenomeno DALRYMPLE propone e analizza criticamente 4 meccanismi concludendo che nessuno di essi sembra essere sufficiente da solo a darne una spiegazione esauriente.

- a) Reazioni nucleari del cloro.
- b) Occlusione di Argon primigenio.
- c) Perdita di ^{40}Ar per diffusione frazionata.
- d) Arricchimento di ^{36}Ar per occlusione frazionata.

a) *Reazioni nucleari del cloro.*

Questo meccanismo tende a spiegare la formazione di ^{36}Ar attraverso reazioni nucleari che interessano il ^{35}Cl e il ^{36}Cl ; le reazioni prospettate sono:



Per la reazione I i neutroni potrebbero provenire dalla componente secondaria dei raggi cosmici per quanto riguarda le rocce superficiali e le meteoriti, dalla radioattività naturale per le rocce profonde. Tuttavia con questo meccanismo non si può in nessun modo spiegare l'eccesso di ^{36}Ar riscontrato nelle lave storiche per i seguenti motivi:

- 1) I materiali studiati sono rocce effusive a bassissimo contenuto in cloro.
- 2) Per le lave storiche, l'unica sorgente consistente di neutroni sarebbero i raggi cosmici, ma il loro flusso è troppo debole e il tempo di dimezzamento del ^{36}Cl troppo lungo per giustificare la sia pur esigua quantità di ^{36}Ar prodotta.

Per le meteoriti invece data la loro lunga permanenza negli spazi cosmici le reazioni I e II potrebbero aver avuto un effetto rilevante.

TABELLA 1.

Risultati analitici K-Ar ottenuti su colate di lave storiche.

Colata lavica (età delle emissioni)	Materiale esaminato	K ₂ O (%)	⁴⁰ Ar/ ³⁹ Ar
1. Askja 1875	Riolite	2,23	292,9
2. Augustine, 1935	Andesite	0,847	294,6
3. Cinder Cone, 1851	Basalto	1,66	297,3
4. Glass Mtn. 1840-1580?	Ossidiana	4,26	283,5
			290,2
5. Hualalai, 1800-1801	Basalto	0,906	329,6
			356,6
6. Kilauea, 1750 (?)	Basalto	0,480	294,0
7. Kilauea, 1955	Basalto	0,655	296,7
8. Lakagigar, 1783	Basalto	0,419	294,7
9. Laxa Canjon 2000 A.C. (*)	Basalto	0,167	294,7
10. Mauna Loa, 1907	Basalto	0,354	295,5
11. Mt. Etna, 122 A.C. (*)	Basalto	1,76	306,7
			298,7
12. Mt. Etna, 252	Basalto	2,05	299,4
13. Mt. Etna, 1329	Basalto	1,71	297,4
14. Mt. Etna, 1444	Basalto	1,65	298,0
15. Mt. Etna, 1536	Basalto	2,08	298,0
16. Mt. Etna, 1669	Basalto	1,53	298,7
17. Mt. Etna, 1792	Basalto	1,62	303,7
18. Mt. Etna, 1886	Basalto	1,65	294,7
19. Mt. Lassen, 1915	Plagioclasio	0,564	309,1
			293,7
			291,9
			296,1
20. Mt. Mihara, 1951	Basalto	0,428	295,2
			293,1
			295,5
			292,2
			291,6
21. Mt. Vesuvio, 1944	Vesuviana	7,43	294,9
22. Ngauruhoe, 1954	Andesite	1,08	298,3
23. Paracutin, 1944	Basalto	1,19	296,1
			292,6
24. Sakurajima, 1946	Andesite	1,66	290,2
			292,9
			290,5
			292,9
			289,0
25. Sunset Crater 1064-1065	Basalto	0,816	307,1
			301,4
26. Surtsey, 1964	Plagioclasio	0,149	298,9

(*) A.C.: Avanti Cristo.

b) *Occlusione di argon primigenio.*

Per quanto riguarda quest'ipotesi Cherdynstev V. V. e Shitov Yu. V. (1967) [5] hanno presentato un meccanismo assai suggestivo; secondo questi autori l'argon che si libera dal mantello da rocce povere in potassio ha una composizione isotopica più ricca in ^{36}Ar dell'atmosfera attuale che proviene essenzialmente dal degassamento della crosta; questo flusso investe i materiali superiori in via di cristallizzazione e una certa aliquota di gas può rimanere occluso negli edifici cristallini; questo spiegherebbe i bassi valori del rapporto $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ che si riscontrano nelle esalazioni vulcaniche della kamtchatka e nelle lave storiche dove l'argon suberostale si troverebbe mescolato con quello di composizione atmosferica; allo stato attuale delle ricerche questo modello non può essere né respinto né accettato mancando di ulteriori verifiche.

c) *Perdita di ^{40}Ar per diffusione frazionata.*

Questo meccanismo contrasta sia con considerazioni teoriche sia con evidenze sperimentali: infatti a diffondere dai cristalli dovrebbe essere l'isotopo più leggero con conseguente aumento del valore del rapporto $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$. A conferma e in aggiunta a quanto si poteva pensare teoricamente DALRYMPLE G. B. 1969 [9], sottopose a degassaggio a temperature crescenti e per lo stesso periodo di tempo un campione di lava del Sakurajima e vide che il rapporto $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ dell'argon rilasciato era costante: la diffusione non produceva frazionamenti misurabili.

d) *Arricchimento di ^{36}Ar per occlusione frazionata.*

Secondo questo modello, l'argon atmosferico rimanendo occluso nella lava storica in via di cristallizzazione potrebbe essersi frazionato arricchendosi nell'interno degli edifici cristallini ^{36}Ar anche questo meccanismo dovrebbe essere meglio verificato.

Per concludere questo argomento, posso dire che l'eccesso di ^{36}Ar è stato osservato ancor più raramente di quello del ^{40}Ar ma gli studi in proposito sono stati molto meno numerosi. Probabilmente al fine

delle datazioni questo effetto presenta un problema ancora minore di quello dell'eccesso di ^{40}Ar ; tuttavia esso merita di essere ulteriormente approfondito se non altro per darne una spiegazione sufficiente.

III) Perdita di argon radiogenico.

La perdita di ^{40}Ar rad. accumulatosi nei minerali potassici per effetto del decadimento di ^{40}K ha l'effetto di abbassarne l'età, e al limite, se la perdita è totale, di rimettere a zero l'orologio geologico K-Ar; l'accumulo ricomincia appena è cessata la causa che ne ha prodotto l'arresto. La perdita di ^{40}Ar radiogenico spesso è incompleta, e ciò rende arduo il compito del ricercatore perché la risultante età diviene di più difficile interpretazione, essendo essa il risultato di una storia complessa a cui è stato soggetto il minerale e la roccia; la perdita può essere episodica o può essersi determinata durante un lungo periodo di tempo, oppure in entrambi i modi, in ogni caso, questi fattori possono produrre un'infinita varietà di risultati da cui è sempre molto azzardato tentare una ricostruzione degli eventi che li hanno prodotti. Vi sono 7 fattori geologici tipici che possono causare la perdita di ^{40}Ar rad., fattori che passerò brevemente in rassegna:

1) incapacità del reticolo cristallino a trattenere l'argon che si forma: alcuni minerali potassici come ad esempio la silvite, non sono capaci di ritenere l' ^{40}Ar rad. neppure a temperatura ambiente;

2) fusione: la formazione di nuove rocce ignee per completa o parziale fusione di rocce precedenti determina sempre una totale o parziale perdita dell' ^{40}Ar rad.;

3) metamorfismo: la costituzione di nuovi edifici cristallini adatti alle cambiate condizioni chimico-fisiche, spesso caratterizzate da alte pressioni e temperature, di solito produce una completa fuga di argon anche quando i materiali non giungono a completa fusione. Per metamorfismo di basso grado e breve durata la perdita può essere solo parziale, nel qual caso, nelle nuove rocce sarà presente « ^{40}Ar ereditato metamorfico » di cui ho parlato precedentemente. Fortunatamente il metamorfismo che ha subito una roccia ignea o sedimentaria, anche se di basso grado può essere facilmente riconosciuto dallo sperimentatore.

4) Alterazione dovuta agli agenti atmosferici: questi processi possono produrre una parziale o completa perdita di argon. Gli effetti di questo tipo di alterazione fortunatamente sono sempre ben riconoscibili anche macroscopicamente.

5) Ricristallizzazione: minerali facilmente solubili sono soggetti alla dissoluzione a causa delle acque e dei fluidi circolanti e a una successiva ricristallizzazione; questa non è facile a riconoscersi e rappresenta una delle maggiori difficoltà nella datazione dei sali potassici evaporitici.

6) Riscaldamento: un riscaldamento prolungato a temperatura anche relativamente bassa, dell'ordine di qualche centinaio di gradi, è sufficiente a determinare una perdita di ^{40}Ar rad. in molti minerali. Tale riscaldamento può essere causato da diversi fattori che vanno dalla vicinanza con un'intrusione all'effetto di un blando metamorfismo.

7) Danni fisici: per danni fisici si intendono quelli prodotti da urto, fratturazioni, pressioni orientate di grande intensità, radiazioni, deformazioni. Questi fattori producono in genere perdite notevoli di gas. BRANDT S. B. ed al. (1966) [4] trovarono che una silvite di 188 milioni di anni perdeva circa il 18% del suo ^{40}Ar rad. quando veniva assoggettata a una pressione di 5-6 tonn/cm². Oltre che per fattori geologici ^{40}Ar rad. può essere rilasciato dai minerali anche durante le manipolazioni di laboratorio: riscaldamenti prolungati a temperature anche non troppe elevate, attacchi chimici drastici, frantumazione eccessiva dei campioni, possono determinare perdite significative di Argon.

GENTNER W. e KLEY W. (1957) [17] mostrarono che i feldspati e le miche quando sono ridotti in polvere perdono facilmente il loro ^{40}Ar rad.; in fig. 6 sono riportati alcuni risultati ottenuti da questi autori in cui si vede come varia il contenuto di ^{40}Ar rad./gr in funzione del diametro dei grani per il microclino, anortoclasio e l'ortoclasio. Da quanto esposto risulta che il processo di diffusione è quello che nella maggior parte dei casi determina abbassamenti di età, pertanto esso è stato studiato da diversi sperimentatori sotto molteplici aspetti.

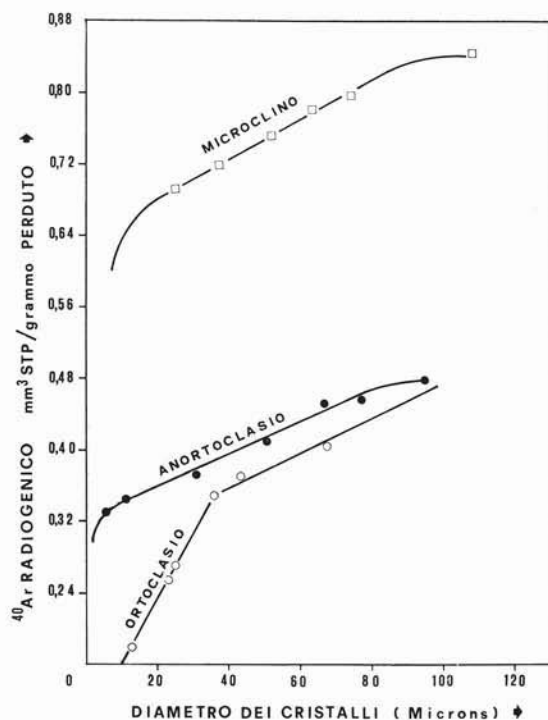


Fig. 6. — Perdita di ^{40}Ar radiogenico nei feldspati in funzione della dimensione dei grani.

(Figura estratta da G. B. Dalrymple. M. A. Lanphere, 1969 K-Ar dating, pagina 147. W. H. Freeman and Company Copyright C 1969.

Il processo di diffusione.

La diffusione è quel processo termodinamicamente irreversibile per cui un certo componente distribuito in modo disomogeneo in un sistema chiuso tende a livellare la sua concentrazione nell'intero sistema. La diffusione in un mezzo isotropo è regolata dalle leggi di Fick; la prima legge di Fick è espressa dalla relazione:

$$F = - D \frac{dc}{dx} \quad (3)$$

dove F è il numero di atomi o molecole che attraversano l'unità di superficie; $\frac{dc}{dx}$ è il gradiente di concentrazione normale alla superficie, D è il coefficiente di diffusione e rappresenta il numero di atomi o molecole che attraversano l'unità di area quando il gradiente di concentrazione è unitario, il segno — indica che la diffusione avviene in

direzione opposta al gradiente. La seconda legge descrive il cambiamento di concentrazione in funzione del tempo ed è espressa dalla relazione:

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2 C}{dx^2} \quad (4)$$

dove $\frac{dc}{dt}$ è la variazione della concentrazione nell'unità di tempo.

Le equazioni (3) e (4) hanno un carattere generale, per poterle integrare bisogna definire le condizioni al contorno; nel caso della diffusione dell'argon dai cristalli sono stati effettuati molti studi per definire quale sia il modello più adatto per ottenere un'espressione matematica che risponda il più possibile alle condizioni reali esistenti in natura, per i feldspati ad esempio molti autori concordano sulle seguenti:

- 1) i grani cristallini sono assunti sferici;
- 2) l'unità di materia dalla quale l' ^{40}Ar rad. diffonde è il grano di cristallo;
- 3) la diffusione viene assunta isotropa;
- 4) viene trascurata la quantità di ^{40}Ar rad. prodotta dal decadimento di ^{40}K per tutto il tempo in cui il processo di diffusione è in atto;
- 5) la distribuzione di ^{40}Ar rad. è assunta uniforme in tutto il cristallo;
- 6) la concentrazione dell'argon fuori del cristallo viene assunta nulla;
- 7) il coefficiente di diffusione «D» dipende solo dalla temperatura.

Con queste condizioni, fatte alcune approssimazioni, la soluzione delle (3) e (4) è:

$$(f)_T = \left(1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp. - \frac{Dn^2 \pi^2 t^2}{a^2} \right)_T \quad (5)$$

dove a è il raggio dei cristalli, f è la frazione di ^{40}Ar rad. rilasciata durante il tempo t alla temperatura T , n è un numero intero positivo variabile da 1 a ∞ (⁴).

(⁴) In genere nell'applicare la (5) per n ci si ferma al valore: $n=3$.

Studio fisico del processo di diffusione.

Inizialmente molti ricercatori pensavano che attraverso un'approfondita conoscenza di questo fenomeno sarebbe stato possibile fare una classificazione dei minerali relativamente alla loro capacità di trattenerne ^{40}Ar rad. Si sperava che determinando i coefficienti di diffusione dei vari minerali fosse possibile introdurre nel calcolo dell'età opportuni fattori di correzione che rendessero possibile l'estensione del metodo anche a quei materiali che sicuramente erano stati soggetti a condizioni naturali tali d'averne provocato la perdita di ^{40}Ar rad. Viceversa, quando per altra via fosse possibile conoscere l'età vera di una roccia, si sperava di poter risalire alle condizioni geologiche che ne avevano determinato l'abbassamento di età. Sfortunatamente questi obiettivi ambiziosi sono stati raggiunti solo in minima parte, ognuno si può facilmente rendere conto come sia difficile ricostruire con precisione quali siano le condizioni a cui le rocce sono state soggette, inoltre, come vedremo, gli studi di laboratorio sui coefficienti di diffusione, non hanno dato risultati utilizzabili, anche se in parte hanno chiarito i meccanismi con cui avviene la perdita di argon. Attualmente la capacità relativa dei vari minerali a trattenere questo gas è abbastanza conosciuta, ma questa conoscenza proviene, come vedremo, più da valutazioni sperimentali dirette in situazioni geologiche note che da modelli teorici. Le tecniche messe a punto nei vari laboratori portano tutte alla conoscenza del valore del coefficiente «D» a varie temperature; questi valori vengono poi diagrammati come $\log_{10} D$ in funzione di $\frac{1}{T}$, oppure, quando è conosciuto il raggio del cristallo, come $\log_{10} (D/a^2)$ sempre in funzione di $\frac{1}{T}$; Questo metodo di rappresentazione proviene dal fatto che «D» è funzione della temperatura secondo la nota legge cinetica

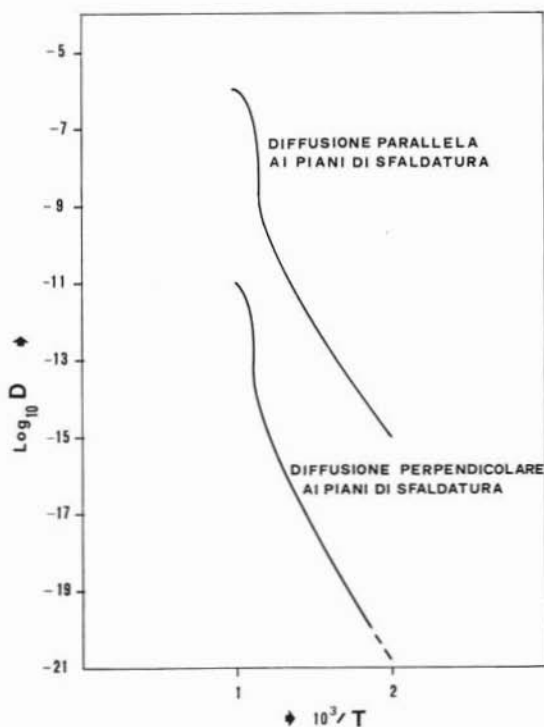
$$D = D_0 e^{-E/RT} \quad (6)$$

dove D_0 è il valore estrapolato alla temperatura di 0°C del coefficiente di diffusione; E è l'energia di attivazione, R è la costante universale dei gas, e infine T è la temperatura assoluta.

L'energia di attivazione in questo caso è l'energia che deve essere fornita a una grammo molecola di ^{40}Ar per superare la barriera di potenziale esistente fra la posizione che essa occupa nel reticolo e fuori di esso; se sono n i tipi di posizione occupate dal ^{40}Ar , n saranno le

energie di attivazione richieste; nel primo caso la curva $\log_{10} D \div \left(\frac{1}{T}\right)$ apparirà come una retta, nel secondo come una spezzata, dove i coefficienti angolari dei segmenti rettilinei sono i valori delle varie E_n/RT . In pratica le cose sono di assai più difficile interpretazione perché col riscaldamento intervengono spesso cambiamenti di fase con formazione

Fig. 7. — Coefficiente di diffusione «D» in funzione della temperatura; misure effettuate sulla flogopite usando due differenti modelli di diffusione. (Figura estratta da J. K. Evernden, G. H. Curtis, R. W. Kister and J. Obradovich, 1960, American J. of Science, 258 pag. 593-594.



di nuove strutture cristalline e accanto alla diffusione verso l'esterno, l' ^{40}Ar subisce anche una migrazione interna dalla vecchia alla nuova struttura originatasi. Le esperienze di laboratorio vengono condotte di solito a temperatura non inferiore a 400°C per motivi di tempo e i risultati vengono poi estrapolati a temperatura ambiente. Questo procedimento probabilmente non è corretto, MUSSET A. E. (1970) ⁽⁵⁾ ha infatti messo in evidenza che la diffusione a alta temperatura può essere dovuta alla migrazione dei difetti reticolari, meccanismo questo sicuramente inesistente a bassa temperatura; le obiezioni maggiori che

⁽⁵⁾ Lavoro in corso di stampa.

vengono fatte agli studi di laboratorio sulla diffusione riguardano le troppo scarse conoscenze che si hanno sui meccanismi con cui tale processo avviene, basta infatti cambiare di poco le condizioni al contorno scelte per integrare le (5) e (6) che i valori di «D» possono cambiare anche di diversi ordini di grandezza: per esempio EVERNDEN J. K. ed al. (1960) [12] in una serie di esperimenti sulla flogopite hanno mostrato che a seconda che si assuma la diffusione come parallela o perpendicolare ai piani di sfaldatura o infine si assuma un modello isotropo si possono ottenere risultati che differiscono notevolmente tra di loro. In fig. 7 sono mostrati i risultati ottenuti da questi autori.

Sempre EVERNDEN J. K. ed al. (1960) [12] in un lavoro sulla glauconite misero in evidenza la forte diversità dei valori di «D» che si ottenevano quando lo stesso minerale veniva scaldato nel vuoto o sotto una pressione di H_2O variabile da 68 a 680 atmosfere: la diffusione dell'argon avveniva com'era lecito aspettarsi più facilmente nel vuoto che sotto pressione; i risultati di questa esperienza sono riportati in fig. 8: è interessante notare che il coefficiente di diffusione per lo

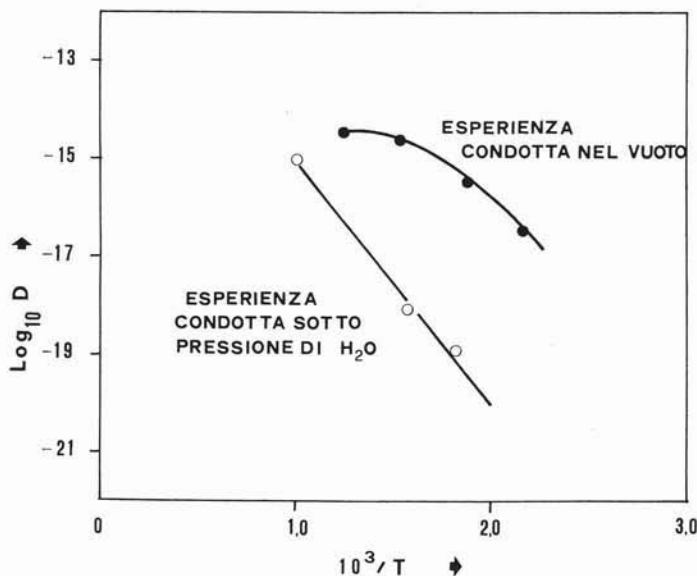


Fig. 8. — Coefficiente di diffusione «D» in funzione della temperatura di una glauconite scaldata nel vuoto e sotto pressione di H_2O .

(Figura estratta da J. K. Evernden, G. H. Curtis, R. W. Kister and J. Obradovich, 1960) American Jour. of Science, 258 pag. 587.

stesso tipo di feldspati può essere molto diverso alla stessa temperatura. A tal proposito MUSSET A. E. (1970) ⁽⁶⁾ riporta i valori del coefficiente «D» in funzione di $\frac{1}{T}$ per vari feldspati: ortoclasio, microclino, sanidino, e anortite; in fig. 9 si vede assai bene il comporta-

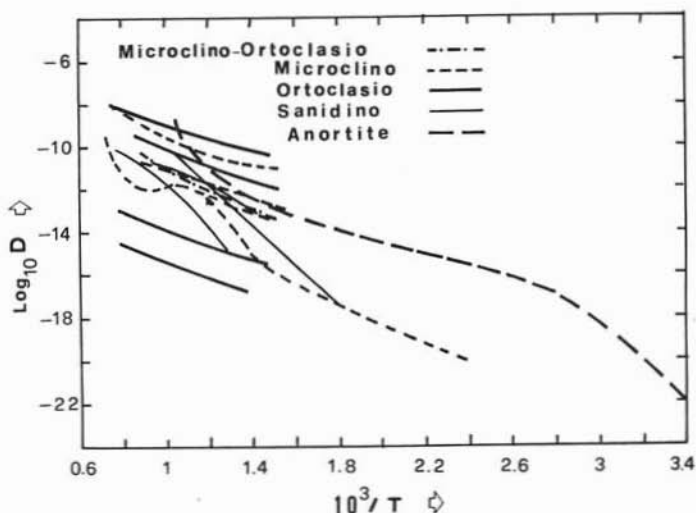


Fig. 9. — Coefficiente di diffusione «D» in funzione della temperatura per i feldspati.

(Figura estratta da G. B. Dalrymple, M. A. Lanphere K-Ar Dating 1969, pag. 156. W. H. Freeman and Company Copyright C 1969.

mento diverso a seconda del campione anche per lo stesso minerale. DALRYMPLE G. B. ed al. (1969) [8] mettono infine in evidenza a quale diverse conclusioni può portare l'assunzione di un certo modello di diffusione anziché un altro. In fig. 10 sono infatti riportate una serie di curve costruite con dati di «D» e di «E» ottenuti sul sanidino da autori diversi, dalla figura si vede che a 250°C in un milione di anni il sanidino potrebbe aver perso il 4% come il 50% del suo argon totale.

⁽⁶⁾ Lavoro in corso di stampa.

Alcuni sperimentatori hanno pensato di utilizzare le energie di attivazione come grandezze adatte a costruire una scala almeno qualitativa della resistenza dei vari minerali a perdere ^{40}Ar rad. La scelta delle energie di attivazione, sebbene discutibile, perché proviene da mi-

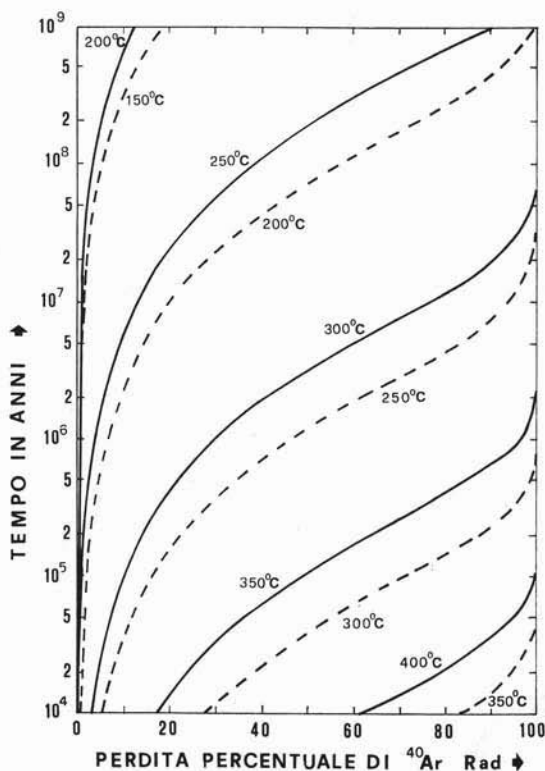


Fig. 10. — Percentuale di ^{40}Ar rad. perduta in funzione del tempo a varie temperature da due sanidini. Le curve continue sono state calcolate assumendo:

$(D/a^2)_{200^\circ\text{C}} = 3.10^{-33}$ sec,
 $E = 48$ K cal/mole
 (Frechen J., Lippolt H. J. 1965); Quelle tratteggiate assumendo:

$(D/a^2)_{200^\circ\text{C}} = 2.10^{-38}$ sec,
 $E = 40$ K cal/mole
 (Fechtig H., ed al. 1961).
 (Figura estratta da G. B. Dalrymple, M. A. Lanphere, 1969 K-Ar Dating, pag. 158).

sure di « D », era dovuta alla loro costanza in larghi intervalli di temperatura; tuttavia anche questo tentativo ha avuto un successo assai limitato; In fig. 11 è mostrato l'istogramma in cui vengono riportate le energie di attivazione determinate da vari autori per i più comuni minerali:

Dall'istogramma si deducono due fatti fondamentali:

- a) la dispersione dei valori dell'energia di attivazione per ogni tipo di minerale è molto ampia per cui ne risulta una totale incertezza sul suo vero valore;

- b) fatta eccezione per gli anfiboli, per i quali i valori di « E » sono addensati verso le alte energie e sono significativamente diversi da quelli degli altri minerali, tra pirosseni, miche, glauconite, feldspati, non si notano differenze statisticamente significative.

Nonostante che le misure sperimentali di laboratorio sulla diffusione non abbiano dato i risultati sperati, è stato tuttavia possibile trarre da essi alcune deduzioni qualitative, tra le quali probabilmente la più importante è che nessuno dei materiali comunemente usati per le datazioni K-Ar perde ^{40}Ar rad. a 20°C anche in un tempo lungo quanto la storia della terra; minerali relativamente resistenti alla diffusione come il sanidino potrebbero rimanere a $150/200^\circ\text{C}$ per dieci milioni di anni senza perdere quantità apprezzabili di ^{40}Ar rad., la resistenza dell'orneblenda è ancora maggiore, mentre la biotite potrebbe perdere tutto il suo ^{40}Ar rad. a 300°C in un milione di anni.

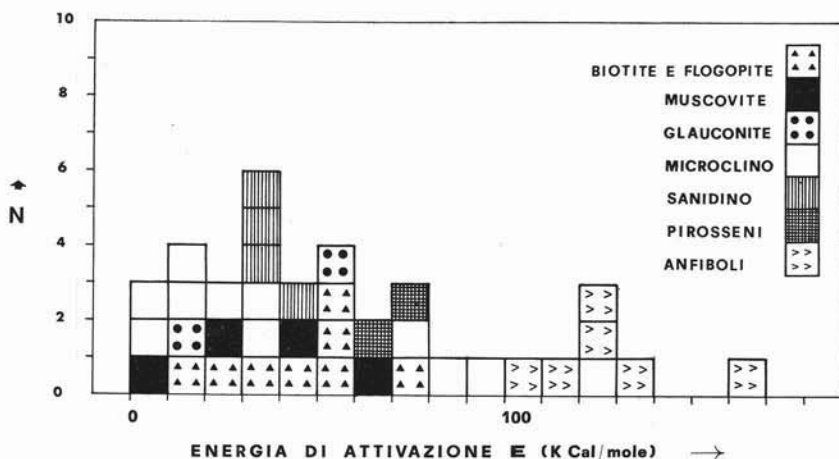


Fig. 11. — Distribuzione di frequenza delle energie di attivazione per alcuni minerali.

(Figura estratta da G. B. Dalrymple, M. A. Lanphere, 1969, K-Ar Dating pag. 157. W. H. Freeman and Company Copyright C 1969).

Per concludere si può dire che la difficoltà che si riscontra a costruire un modello rispondente alla grande varietà delle condizioni naturali rende arduo pensare a significativi progressi almeno nell'immediato futuro attraverso gli studi teorici di diffusione.

Studi sulla perdita di Argon nei sistemi naturali.

Moltissime informazioni intorno alla capacità dei vari minerali a ritenere ^{40}Ar rad. sono state ottenute studiando rocce nelle quali era stata riscontrata con sicurezza una perdita di argon radiogenico a causa di processi naturali. Lo svantaggio principale di questo metodo consiste nel fatto che se è vero che le condizioni a cui sono stati soggetti i minerali sono proprio quelle naturali, queste non si conoscono con precisione; ad esempio non è conosciuta sufficientemente la distribuzione di temperatura in una roccia in via di raffreddamento, distribuzione peraltro molto variabile da caso a caso in funzione delle caratteristiche chimico-fisiche delle rocce, della quantità e della composizione chimica dei fluidi circolanti che agiscono come livellatori di temperatura, delle dimensioni, e infine della geometria dei sistemi. Nonostante queste difficoltà, le numerose ricerche condotte sui sistemi naturali hanno permesso di costruire per i vari minerali una scala di capacità relativa a trattenere l'argon radiogenico seguendo sul terreno come variava il contenuto di questo isotopo in funzione della distanza dalle sorgenti di alterazione che ne potevano aver causato la perdita; in fig. 12 vengono riportati i risultati ottenuti da HART S. R. (1964) [19]. Hart scelse per i suoi studi una zona del « Front range » nel Colorado in cui un filone di monzonite quarzifera del terziario, del diametro di circa 2 miglia si era intruso in una formazione costituita da gneiss, scisti e anfiboliti del precambriano; a contatto col filone i minerali della roccia primaria fornivano età K-Ar eguali a quelle del filone stesso, alla distanza di circa 30 metri l'orneblenda cominciava a dare risultati attendibili e costanti, la biotite solo dopo 4 miglia assumeva valori eguali a quelli dell'orneblenda sia che si fossero rilevate le età con il metodo K-Ar sia con il metodo Rb Sr; alla stessa distanza l'età ottenuta sul feldspato potassico era ancora di circa il 20% più bassa!

Risultati analoghi furono ottenuti da HANSON G. N. e GAST P. W. (1967) [18]. Questi autori studiarono alcune rocce precambriane di un corpo granitico di composizione petrografica variabile dalla quarzo-monzonite alla diorite e in cui si era intruso un filone gabbrico; l'età del corpo granitico era di 2,6 miliardi di anni mentre quella del filone di un miliardo di anni; i risultati ottenuti da questi ricercatori mostravano le stesse proprietà per l'orneblenda, la biotite e i feldspati

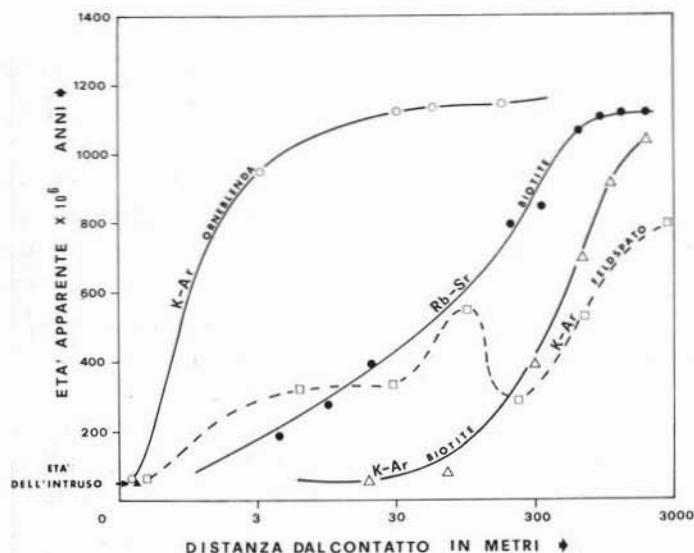


Fig. 12. — Variazione dell'età di alcuni minerali in funzione della distanza da un contatto intrusivo.

(Figura estratta da S. R. Hart 1964, *Jour. of Geology*, 72 pag. 502. The petrology and isotopic mineral age, relations of a contact zone in the front range, Colorado. Copyright 1964 by the University of Chicago).

già messi in evidenza da Hart S. R. (1964) [19]; inoltre essi studiarono il comportamento della muscovite e mostrarono che essa era più retentiva della biotite. In fig. 13 sono riportati i risultati ottenuti da Hanson e coll.

Gli effetti del riscaldamento operato da piccoli corpi come ad esempio dai dicchi sulle rocce incassanti è stato studiato sempre dai summenzionati autori: essi misurarono le età dell'orneblenda e della biotite in una anfibolite precambriana nella quale si era intruso un dicco basaltico di circa 50 metri di diametro. I campioni furono presi a distanze crescenti dall'intrusione e i risultati, riportati in fig. 14 mostrano che l'orneblenda assume un'età costante già a pochi metri dal contatto, mentre la biotite solo a venti metri di distanza assumeva un'età uguale.

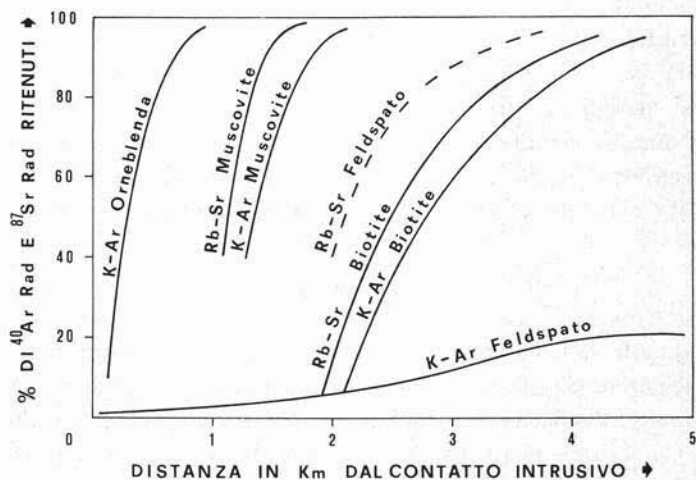


Fig. 13. — Percentuale di ^{40}Ar rad. e ^{87}Sr rad ritenuta da alcuni minerali in funzione della distanza da un contatto intrusivo. (Figura estratta da Hanson G. N. e Gast P. W. 1967. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 31 pag. 1148).

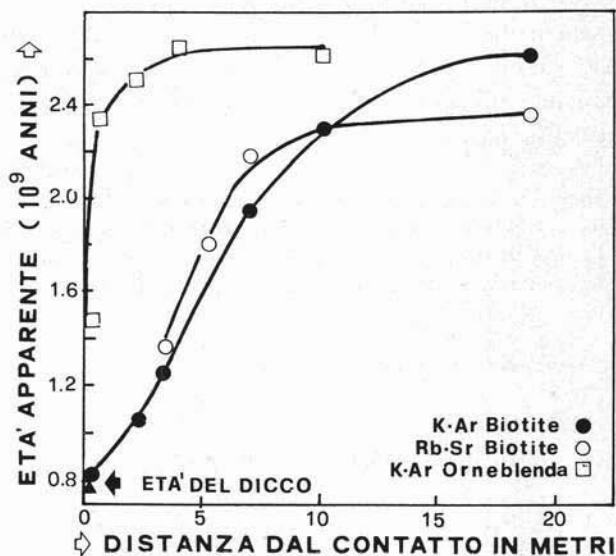


Fig. 14. — Variazione dell'età di un'orneblenda e di una biotite in funzione della distanza da un contatto intrusivo. (Figura estratta da G. M. Hanson e P. W. Gast, 1967, *Geochim. et Cosmochimica Acta*, 31, pag. 1146).

ALDRICH L. T. ed al. (1965) [2] a conclusione dei loro studi sulla Iron Mountain nel Michigan hanno presentato uno schema sulla resistenza dei vari minerali agli effetti termici per la loro utilizzazione ai diversi metodi geo-gronologici.

Per quanto riguarda la capacità di ritenere l'argon radiogenico, rimane confermato che l'orneblenda è superiore alla muscovite questa alla biotite e infine quest'ultima al feldspato potassico.

Conclusioni.

Da quanto detto si può concludere che mentre le anomalie dovute ad età apparentemente più alte sono piuttosto rare e in genere interessano materiali giovani il problema fondamentale per gli studiosi che operano col metodo K-Ar rimane quello della perdita di ^{40}Ar rad. per fenomeni di diffusione e di alterazione.

Le elaborazioni teoriche e le ricerche sperimentali condotte su questi argomenti hanno mostrato con sicurezza una cosa soltanto, e cioè, che a priori non è possibile prevedere l'entità dei difetti o degli eccessi di età che un determinato campione può presentare, tuttavia esse sono servite a focalizzare questi problemi e a mettere in guardia contro eccessivamente facili interpretazioni. Per quanto riguarda l'eccesso di ^{36}Ar , questo è stato riscontrato troppe poche volte per poter allo stato attuale stabilire se e fino a che punto esso possa essere considerato una causa frequente di errore.

L'autore ringrazia le seguenti riviste e case editrici:

Earth and Planetary Science Letters - American Journal of Science - The Journal of Geology - Journal of Geophysical research - Geochimica et Cosmochimica Acta - W. H. Freeman and Co. S. Francisco - per la gentile concessione all'uso delle figure riportate.

Istituto di Geochimica Università di Roma.

BIBLIOGRAFIA

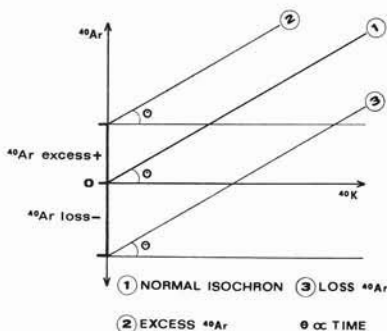
- [1] ALDRICH L. T., NIER A. O., 1948 - ^{40}Ar in *potassium minerals*. Phys. Rev. 74, 876.
- [2] ALDRICH L. T., DAVIS G. L., JAMES H. L., 1965 - *Ages of minerals from metamorphic and igneous rocks near iron Mountain (Michigan)*. Jour. Petrology, 6, 4445.

- [3] BOATO G., CAREERI G., SANTANGELO M., 1960 - *Argon Isotopes in natural gases*. Nuovo Cimento, Ser., IX, 44.
- [4] BRANDT S. B., PETROV B. V., KRIVENTSOV P. P., 1966 - *Migration of radiogenic argon from sylvinite under the influence of stress*. Geokhimiya, 11, 1365.
- [5] CHERDYNTSEY V. V., SHITOV YU. V., 1967 - *^{36}Ar excess in volcanic and post-volcanic gases of the USSR*. Geokhimiya, 5, 618.
- [6] CURTIS G. H., 1966 - *The problem of contamination in obtaining accurate dates of young geologic rocks*. (Tratto da Shaeffer O. A., Zahringer J., Potassium - Argon Dating, 6, 6, N. York).
- [7] DALRYMPLE G. B., 1964 - *Argon retention in a granitic xenolith from pleistocene basalt, Sierra Nevada, California*. Nat., 201, 282.
- [8] DALRYMPLE G. B., LANPHERE M. A., 1964 - *K-Ar Dating S. Francisco*.
- [9] DALRYMPLE G. B., 1969 - *$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Analyses of Historic lava flows*. Earth Planet Sci., Letters 6, 47.
- [10] DAMON P. E., KULP J. L., 1958 - *Excess helium and argon in Beryl and others minerals*. Am. Min., 43, 433.
- [11] DAMON P. E., LAUGHLIN A. W., PERCIOUS J. K., 1967 - *Problem of excess ^{40}Ar in volcanic rocks*. Tratto da Radioactive dating and methods of low level counting. Vienne Internat. Atomic Energy Agency, 744 P.
- [12] EVERNDEN J. K., CURTIS G. H., KISTLER R. W., OBRADOVICH J., 1960 - *Argon diffusion in Glauconite, Microcline, sanidine, Leucite, and flogopite*. Am. Jour. Sci., 258, 583.
- [13] FECHTIG G., GENTNER W., KALBITZER S., 1961 - *Argonbestimmungen und kalium mineralien IX, messungen zu den verschiedenen arten der argon diffusion*. Geochim. et cosmochim. Acta, 25, 297.
- [14] FERRARA G., GONFIANTINI R., PISTOIA P., 1963 - *Isotopic composition of argon from steam Jets. of Tuscony*. Nuclear geology of geothermal areas C.N.R. Laboratorio di Geologia Nucleare, Pisa, p. 284.
- [15] FRECHEN J., LIPPOLT A. J., 1965 - *K-Ar Daten zum alter des laacher Vulkanismus der Rheinterrassen und der Eiszeiten*. Eiszeitalter und Gegenwart, 16, 5.
- [16] FYFE W. S., LANPHERE M. A., DALRYMPLE G. B., 1970 - *Experimental Introduction of excess ^{40}Ar into a granitic melt*. Contrib. to Mineral and pet., 27, 258. (Lavoro in corso di stampa).
- [17] GENTNER W., KLEY W., 1957 - *Argon bestimmungen an kaliummineralien IV. Die frage der argonverluste in kolifeldspaten und glimmer mineralien*. Geochim et cosmochim. Acta, 12, 323.
- [18] HANSON G. N., GAST P. W., 1967 - *Kinetic studies in contact metamorphic zones*. geochim et cosmochim. Acta, 31, 1119.
- [19] HART S. R., 1964 - *The petrology and isotopic mineral age relations of a contact zone in the Front range Colorado*. Journ. Geol., 72, 493.

- [20] KARPINSKAYA T. B., OSTROVSKIY I. A., SHANIN L. L., 1961 - *Synthetic Introduction of argon into mica at high pressures and temperatures*. Akad Nauk SSSR Geol. Ser., 8, 8789.
- [21] KARPINSKAYA T. B., 1967 - *Synthesis of argon muscovite* internat. Geol. Rev., 9, 1493.
- [22] KIRSTEN T., 1968 - *Incorporation of rare gases in solidifying enstatite melts*. Jour. Geophys Research, 73, 2807.
- [23] WASSERBURG G. J., MOZAR E., ZARTMAN R. E., 1963 - *Isotopic and chemical composition of Some terrestrial natural gases*. Earth science and meteorites, Amsterdam, North Holland, Publ. Co. 312 P.
- [24] ZARTMAN R. E., WASSERBURG G. J., REYNOLDS J. H., 1961 - *Helium, argon and carbon in some natural gases*. Jour. Geophys research, 66, 277.

Interventi

E. Jäger: A very good method for the evaluation of K-Ar age results is the « K-Ar - isochron - method » as Harper presented it in Switzerland 1969:



Time and excess Ar^{40} or A^{40} loss can be determined, as Harper did in the Caledonides.

C. Garavelli: A proposito dei fenomeni di diffusione dell'argon nei minerali, desidererei conoscere se sono state accertate correlazioni fra perdite di Ar e caratteri strutturali dei minerali, in particolare per quanto concerne le condizioni di maggiore o minore disordine strutturale.

Che possano sussistere correlazioni con il tipo di struttura sembra giustificato, oltre che da considerazioni teoriche e da alcuni dati esistenti

circa la diffusione del radon nei minerali radioattivi, anche dalle diapositive proiettate. Si può rilevare infatti da esse che per orneblenda, biotite e muscovite si hanno perdite di argon descritte da curve più o meno traslate ma sostanzialmente parallele, e precisamente tali da dimostrare maggior facilità di rimozione ove è minore il grado di concatenamento della struttura. Viceversa l'andamento peculiare delle curve relative ai feldspati farebbe pensare che la formazione di aggregati « a mosaico » giochi un ruolo non trascurabile.

Per quanto riguarda in particolare un fillosilicato, e precisamente la glauconite, vorrei sapere se è stata notata una maggior tendenza a perdere argon da parte dei politipi più disordinati. Ciò anche in vista dell'importanza che il rapporto $^{40}\text{Ar}/^{40}\text{K}$ in questo minerale potrebbe rivestire per datare fenomeni di sedimentazione.

M. Nicoletti: Ancora non si conosce con precisione una relazione fra retentività e tipo strutturale anche se si può senz'altro dire che le strutture aperte, come quelle dei ciclosilicati, perdono più facilmente argon di quelle compatte, come quelle degli inosilicati. Come ho già detto, non è ben noto il meccanismo della diffusione e alcuni, come ad esempio Mussett, lo legano essenzialmente alla migrazione dei difetti reticolari.

Per quanto riguarda le glauconiti, sono troppo pochi gli studi fatti su questo fillosilicato e non sono a mia conoscenza correlazioni fra retentività e struttura.