

LUCIA CIVETTA (*), MASSIMO CORTINI (*), PAOLO GASPARINI (*)
e ROBERTO SCANDONE (*)

IL LABORATORIO K-Ar
DELL'ISTITUTO DI FISICA TERRESTRE
DELL'UNIVERSITA' DI NAPOLI (**)

RIASSUNTO. — Viene descritto in dettaglio il laboratorio K-Ar dell'Istituto di Fisica Terrestre dell'Università di Napoli, basato su di uno spettrometro di massa GD 150 della Varian-Mat, per la determinazione della composizione isotopica dell'Ar. Il K viene determinato mediante spettrofotometria di assorbimento atomico, spettrometria gamma o metodi chimici. Vengono riportati i risultati ottenuti su alcuni minerali standard.

In questo rapporto viene descritto in dettaglio il laboratorio di geocronologia K-Ar funzionante dai primi mesi del 1971 presso l'Istituto di Fisica Terrestre dell'Università di Napoli. Esso è stato progettato tenendo principalmente conto di due requisiti:

1) possibilità di essere messo rapidamente in condizioni di lavorare in routine con piccole quantità di campione (fino a 2-3 gr), in modo da mantenere, volendo, un ritmo di circa una misura di Ar e K al giorno;

2) riduzione al minimo del tempo di lavoro del personale sia per la manutenzione che per le determinazioni di Ar e K.

Numerosi autori (vedi ad es. FARRAR e coll., 1968; REX e DODSON, 1969) hanno dimostrato come la determinazione della composizione isotopica dell'Ar possa essere effettuata, con una riproducibilità intorno a 1-2%, con analizzatori di gas residui economici, compatti e di semplice funzionamento, quali l'MS 10 della A.E.I. o il GD 150 della Varian-Mat. Il laboratorio dell'Istituto di Fisica Terrestre è stato appunto attrezzato con un analizzatore di quest'ultimo tipo (GD 150

(*) Istituto di Fisica Terrestre, Largo S. Marcellino 10, 80138 Napoli.

(**) Ricerca effettuata con il contributo finanziario del CNR.

della Varian-Mat) per l'analisi dell'Ar. L'analisi del K viene effettuata mediante spettrofotometria di assorbimento atomico, spettrometria gamma e/o con il metodo gravimetrico del tetrafenilborato.

L'Ar estratto per fusione sotto vuoto da un campione di roccia o di minerale viene determinato quantitativamente mediante spettrometria di massa con la tecnica della diluizione isotopica.

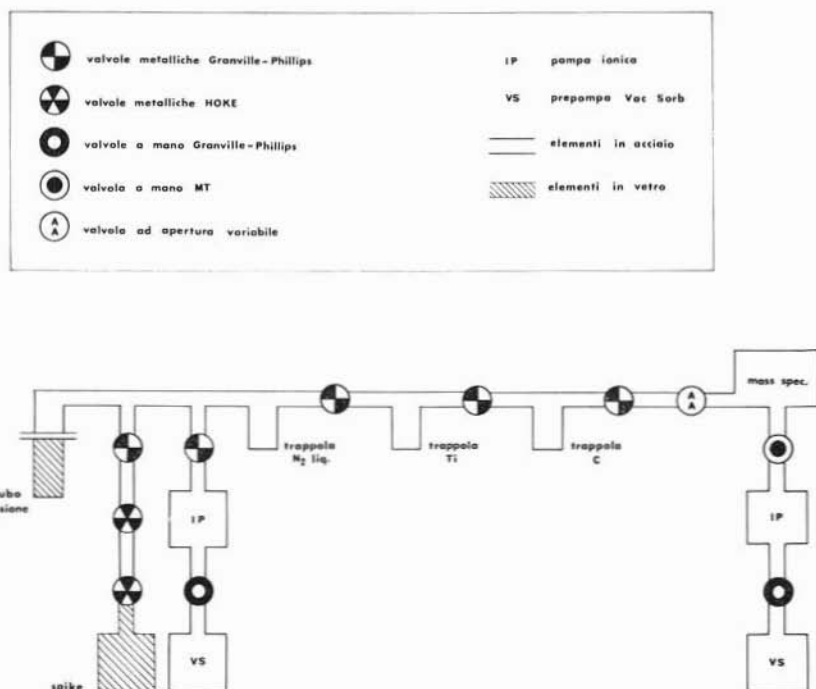


Fig. 1. — Schema dell'apparato per la determinazione della composizione isotopica dell'Ar.

In Fig. 1 è riportato uno schema della linea di immissione dello spike, fusione del campione, purificazione e spettrometria di massa. Tutta la linea, eccetto il tubo di fusione ed il serbatoio dello spike, è costituita da raccordi VARIAN in acciaio inossidabile (diametro interno 1"1/2) con flange ConFlat, connessi l'uno all'altro mediante

guarnizioni di rame anodico, grado OFHC. Nella fig. 3 è riportata una visione d'insieme dell'apparato.

Lo spike viene introdotto nella linea di fusione direttamente attraverso un volume calibrato costituito dalle tubature di due valvole metalliche HOKE, tipo 4234Q6Y, saldate l'una all'altra in atmosfera di Ar. Il volume, determinato con Hg, è 7,284 ($\pm 0,014$) ml. Il volume

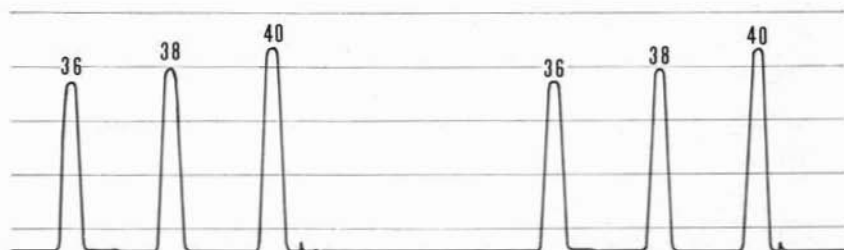


Fig. 2. — Spettro di massa nell'intervallo $m/e = 36-40$ del campione Bern 4M (spike 19). I picchi di massa 40 e 38 sono sulla scala dei 10 Volt, quello di 36 sulla scala di 0,1 Volt. La velocità di scorrimento della carta è 120 mm/min; lo scanning è automatico.

del serbatoio in pyrex contenente lo spike è 3271 (± 2) ml. Lo spike adoperato è stato fornito dal Physikalisch-Chemisches Institut della Università di Zurigo ed ha la seguente composizione:

$^{38}\text{Ar} = 98,34\%$; $^{36}\text{Ar} = 0,72\%$; $^{40}\text{Ar} = 0,94\%$; $\text{N}_2 = 0,4\%$; Altri gas $< 1\%$.

La fusione del campione viene effettuata sotto vuoto mediante riscaldamento ad induzione con un generatore di alta frequenza Tipo TI-75/1 della SIATEM di Padova, la cui potenza massima erogabile è 7,5 kw. Il tubo di fusione (fig. 4) è costituito, dal basso verso l'alto, da un tubo di silice trasparente (27 mm di diametro interno) connesso, mediante un raccordo Vycor «graded seal» della CORNING GLASS ad un adattatore pyrex-kovar-acciaio inossidabile montato su di una flangia ConFlat. La lunghezza totale del tubo è di circa 27 cm. Il campione viene fuso in un crogiolo di Mo (altezza: 25 mm; diametro: 20 mm) sospeso, mediante fili di W, ad un sostegno di acciaio inossidabile saldato nella flangia ConFlat. La bobina di riscaldamento, co-

stituita da 8 spire, è alta 4 cm e misura 5 cm di diametro interno. Con questo accoppiamento sono stati portati in fusione 2-3 gr di minerali ad alta temperatura di fusione (quali sanidino, leucite, pirosseno augitico) senza dover raffreddare il tubo con circolazione di aria o di acqua e senza dover ricorrere a schermi per evitare il verificarsi di scariche.

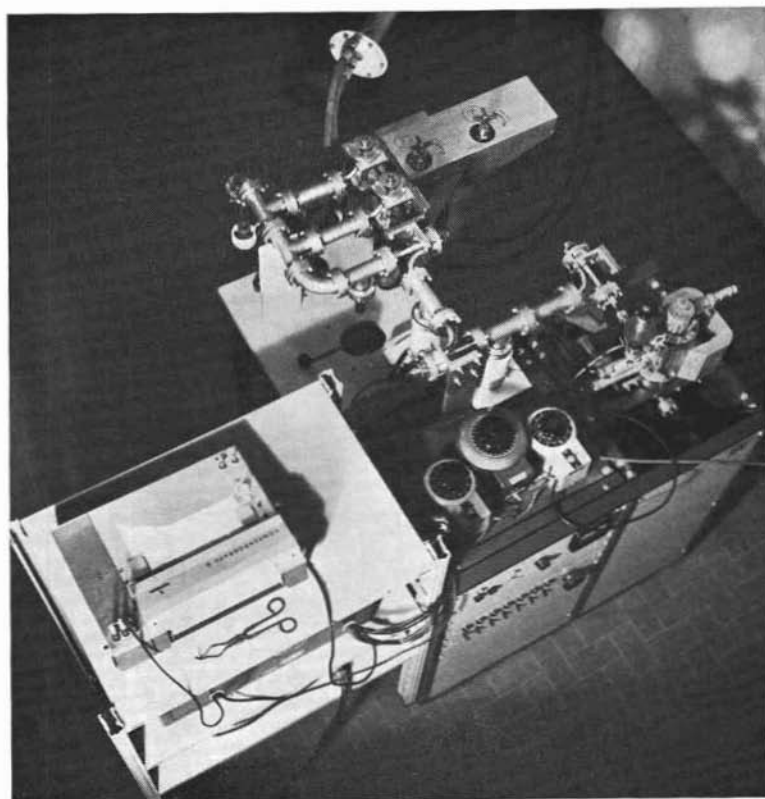


Fig. 3. — L'apparato per la determinazione della composizione isotopica dell'Ar, visto dall'alto. Sulla sinistra il registratore e, nascosti, l'unità di comando dello spettrometro e l'unità di controllo della pompa ionica della linea di fusione. Al centro, in primo piano, i Variac per la regolazione dei forni a resistenza e l'unità di controllo della pompa ionica dello spettrometro. In secondo piano la linea di fusione e purificazione. A destra lo spettrometro e, in alto, il sistema di ingresso dello spike.

La purificazione dell'Ar dai gas estranei viene effettuata in due soli stadi: mediante una trappola ad Azoto liquido per condensare i gas a bassa tensione di vapore, e mediante una trappola a Ti il quale, venendo portato gradualmente (in circa 90 min) da 950°C a 200°C, trattiene essenzialmente N_2 , H_2 e O_2 . L'Ar viene adsorbito a temperatura dell'Azoto liquido su carbone attivato. Quest'ultimo viene sus-



Fig. 4. — La linea di fusione e purificazione.

seguentemente riscaldato a circa 300°C allo scopo di far desorbire rapidamente l'Ar ed immetterlo nello spettrometro di massa. Le trappole ad Azoto liquido, Ti e carbone attivato sono in acciaio inossidabile simili a quelle descritte da SIGNER e MC DOWELL (1969). Il riscaldamento viene effettuato mediante forni a resistenza in NiCr rivestiti

di marine. Valvole GRANVILLE-PHILLIPS di tipo C, in acciaio inossidabile, riscaldabili fino a 450°C , separano le diverse sezioni della linea.

I sistemi di pompaggio per lo spettrometro di massa e per la linea di fusione e purificazione sono identici ed indipendenti. Essi sono costituiti (fig. 5) da una prepompa ad adsorbimento molecolare Vac-Sorb e da una pompa ionica da alto vuoto ad aumentata efficienza per i gas inerti SuperVac Ion della VARIAN da 8 litri/sec. (fig. 5). La prepompa è isolata dalla pompa da alto vuoto mediante una valvola a mano GRANVILLE-PHILLIPS Gold Seal Serie 204. Con questo sistema di pompaggio, la pressione nella linea di purificazione e fusione viene portata a 10^{-7} Torr in 10-12 ore di pompaggio, senza alcun « bake-out » della linea stessa. La pressione nello spettrometro di massa è stata portata a 9.10^{-9} Torr in circa una settimana di pompaggio, riscaldando lo spettrometro a circa 250°C .

Lo spettrometro di massa è connesso alla linea di purificazione mediante una valvola ad apertura variabile MT della VARIAN. L'analizzatore GD 150 è interamente in acciaio inossidabile, con guarnizioni in oro, a magnete permanente che fornisce un campo di 3650 Gauss, a 180° di deflessione, e con raggi di curvatura di 2 cm e 5 cm. Viene adoperato un catodo di Re. Le condizioni di lavoro scelte sono: Corrente elettronica: 250 ampere; energia degli elettroni: 70 Volt; Larghezza diaframma di ingresso: 0,25 mm.

In queste condizioni le caratteristiche dello spettrometro sono: sensibilità: 4×10^6 Volt/Torr; Risoluzione $(\Delta M/M) = 70$ in corrispondenza di $m/e = 40$.

Il rivelatore è costituito da un elettrometro connesso ad un registratore Kompensograph III della SIEMENS. In Fig. 2 è riportato uno spettro di Ar.

Le determinazioni vengono effettuate staticamente. Ripetute determinazioni della composizione isotopica dell'Ar atmosferico hanno fornito i seguenti risultati:

$$40/37 = 287,4 (\pm 0,4); \quad 36/38 = 5,41 (\pm 0,06); \quad 40/38 = 1538 (\pm 12)$$

I valori ottenuti sono simili a quelli riportati da REX e DODSON (1959) per un altro analizzatore a magnete permanente e 180° di deflessione: l'MS 10 della A.E.I.

E' stata anche determinata la composizione isotopica dell'Ar estratto da un campione di basalto toleítico eruttato alle isole Hawaii nel 1955.

I rapporti ottenuti:

$$40/36 = 286,2 (\pm 0,8); \quad 40/38 = 1513 (\pm 30); \quad 36/38 = 5,30 (\pm 0,25)$$

non sono significativamente differenti da quelli ottenuti per l'Ar atmosferico.

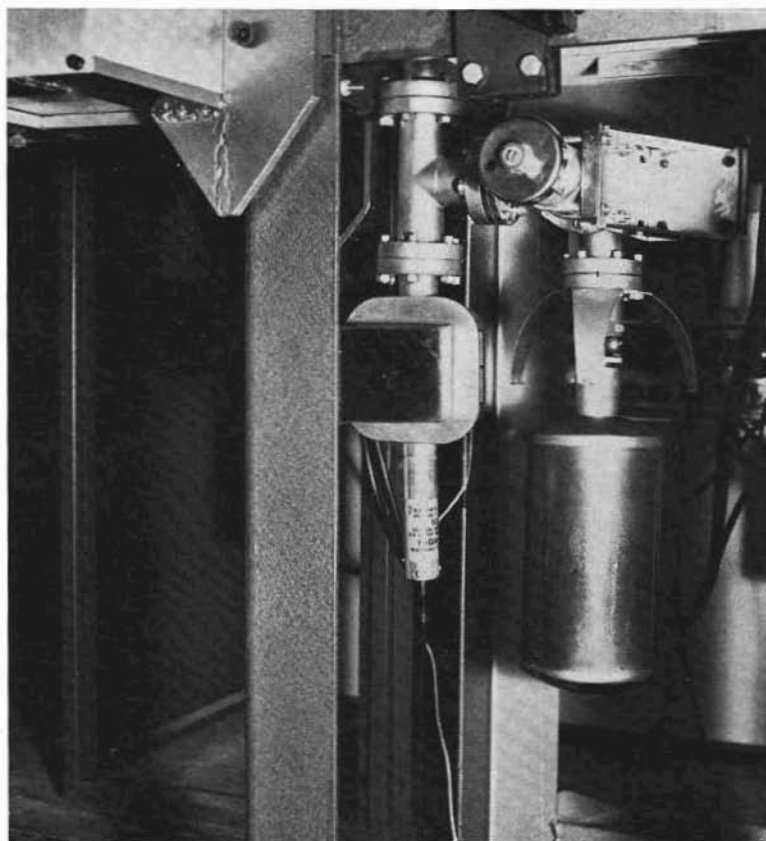


Fig. 5. — Il sistema di pompaggio: a destra la prepompa VacSorb, in alto la valvola a mano Granville-Phillips, a sinistra la pompa ionica.

La taratura quantitativa dello spike è stata effettuata indirettamente adoperando lo standard di biotite MM 10 della Rice University. Sono stati inoltre analizzati lo standard interlaboratorio di muscovite

Bern 4M è uno standard interno di muscovite pegmatitica prelevata in località Casa Talco (CZ), ripetutamente analizzato al Dipartimento di Geologia della Rice University. Le concentrazioni di ^{40}Ar radiogenico ottenute sono confrontate con quelle ottenute in altri laboratori in Tabella 1. Purtroppo, non è stato possibile ottenere il più diffuso degli standard interlaboratorio per il K-Ar, cioè la muscovite P 207, in quanto la scorta esistente presso l'USGS è esaurita.

TABELLA 1.

Concentrazioni di $^{40}\text{Ar}_{\text{rad}}$ determinate nello standard di muscovite Bern 4M e nella muscovite MCT.

Campione	No. spike	$^{40}\text{Ar}_{\text{rad}}/^{40}\text{Ar}$	Moli $^{40}\text{Ar}_{\text{rad}} (10^{-10})$	Media altri lab. (moli 10^{-10})
Bern 4M	18	53,5	2,69 ($\pm 0,06$)	2,803 (da JAGER, 1969)
	19	63,4	2,85 ($\pm 0,05$)	
MCT	1	66,0	33,0 ($\pm 0,6$)	32,55
	5	81,9	31,2 ($\pm 0,9$)	
	35	77,5	32,9 ($\pm 0,7$)	
	45	73,8	33,0 ($\pm 0,7$)	
	55	79,3	32,0 ($\pm 0,6$)	

Il numero di moli di ^{38}Ar prelevati alla prima misura è 1,418 ($\pm 0,073$) $\cdot 10^{-10}$.

Durante le ripetute determinazioni su aria e sugli standard non è stato riscontrato alcun segno di memoria nello spettrometro.

L'apparato descritto risulta oltremodo efficiente per le analisi di campioni di minerali o rocce intere in quantità non superiori a 2-3 gr, e non eccessivamente « sporchi ». Le caratteristiche del sistema di pompaggio e di quello di purificazione non sono infatti adatte all'analisi di campioni più grandi, specie se notevolmente ricchi di gas. E' previsto comunque un potenziamento del sistema di pompaggio della linea di fusione e purificazione mediante l'inserimento di una ulteriore pompa ionica.

Il K viene determinato mediante spettrofotometria di assorbimento atomico, spettrometria gamma e/o mediante il metodo gravimetrico del tetrafenilborato.

La determinazione mediante spettrofotometria di assorbimento atomico viene effettuata su tre aliquote diverse dello stesso campione, mandate in soluzione mediante attacco acido. Le analisi sono effettuate, secondo i metodi usuali descritti da SLAVIN (1969) e ANGINO e BILLINGS (1967) su soluzioni contenenti da 1 a 3 di K. La strumentazione adoperata consiste in un spettrofotometro PERKIN-ELMER Mod. 303 a doppio raggio. La riproducibilità delle determinazioni è entro $\pm 2\%$ per campioni con concentrazioni di K superiori a 1%.

TABELLA 2.

Concentrazioni di K₂O determinate negli standard interlaboratorio dell'U.S.G.S.: GSP e AGV.

Campione	Spettrometria	Assorbimento atom.	Tetrafenilborato	Media altri (FLANAGAN, 1969)
GSP	5,59 ($\pm 0,04$)	5,51 ($\pm 0,03$)	5,34 ($\pm 0,10$)	5,48
AGV	2,92 ($\pm 0,08$)	2,87 ($\pm 0,03$)	2,82 ($\pm 0,05$)	2,89

Il metodo di determinazione mediante spettrometria gamma (non distruttivo), descritto in dettaglio da CIVETTA e coll. (1969), può venire adoperato quando sono disponibili alcuni grammi di minerale potassico o di roccia intera. L'apparecchiatura adoperata all'Istituto di Fisica Terrestre è composta da uno scintillatore di NaI(Tl) da $3'' \times 3''$ della Quartz & Silice, connesso ad un analizzatore d'ampiezze d'impulso LABEN a 512 canali. La riproducibilità delle determinazioni è entro $\pm 2,7\%$, l'accuratezza entro $\pm 3\%$.

Il metodo di analisi chimica mediante precipitazione del K come tetrafenilborato è stato discusso in dettaglio da RAFF e BOTZ (1951), GEILMANN e GEBAUER (1953) e HARTUNG (1968). Anche in questo caso vengono analizzate tre aliquote dello stesso campione, mandate in soluzione mediante attacco acido.

Il calcolo delle età K-Ar effettuato mediante un programma registrato su scheda magnetica ed elaborato per il calcolatore da tavolo OLIVETTI P 101. I dati di ingresso al programma sono: le altezze (in Volt) in corrispondenza di $m/e = 40, 38, 36$, il numero di prelievo

dello spike, la massa del campione (in gr), la concentrazione di K (espressa in %). Vengono calcolate le moli di ^{38}Ar contenute nello ennesimo prelievo dello spike, in base all'equazione:

$$^{38}\text{Ar}_n = \left(\frac{V_f P_0}{R \cdot T_0} \right) \left(\frac{V_m}{V_f + V_s + V_m} \right) \left(\frac{V_0}{V_m + V_0} \right)^n$$

in cui:

V_f , V_m , V_s e V_0 sono rispettivamente i volumi della linea di fusione, nella quale viene fatto espandere lo spike, il volume calibrato tra le due valvole HOKE, il volume del raccordo compreso tra la valvola HOKE più vicina alla linea di fusione e la GRANVILLE-PHILLIPS (la quale ultima viene chiusa prima della fusione del campione), ed il volume del serbatoio dello spike P_0 è la pressione dello ^{38}Ar nel serbatoio prima del primo prelievo, T_0 è la temperatura alla quale si trova il sistema e R è la costante universale dei gas.

Il calcolo delle moli di ^{40}Ar radiogenico contenute nel campione viene fatto in base all'equazione di LIPSON (1958). Le costanti adoperate nel nostro laboratorio sono:

$$K = 0,585 \times 10^{-10} \text{ a}^{-1}; = 4,72 \times 10^{-10} \text{ a}^{-1}, \quad ^{40}\text{K}/\text{K} = 1,22 \times 10^{-4} \text{ gr/gr.}$$

In uscita, il programma fornisce il rapporto $^{40}\text{Ar}_{\text{rad}}/^{40}\text{Ar}_{\text{Totale}}$, il rapporto $^{40}\text{Ar}_{\text{rad}}/^{38}\text{Ar}_{\text{spike}}$, le moli di $^{40}\text{Ar}_{\text{rad}}/\text{gr}$ campione, le moli di $^{40}\text{Ar}_{\text{rad}}/\text{grK}$ e, infine, l'età K-Ar.

Gli Autori desiderano ringraziare Dieter Heymann e Glenn Fryer del Dipartimento di Geologia della Rice University, Houston, Texas, per i numerosi suggerimenti nella fase di progettazione del laboratorio, e Giorgio Ferrara del Laboratorio per Ricerche Radiometriche applicate alla Geocronologia ed alla Paleocologia del CNR per la collaborazione nella realizzazione di alcune parti dell'apparato per la determinazione della composizione isotopica dell'Ar.

BIBLIOGRAFIA

- ANGINO E. E., BILLINGS G. K., 1967 - *Atomic absorption spectrometry in geology*. Elsevier Publ. Co., Amsterdam.
- CIVETTA L., GASPARINI P., ADAMS J. A. S., 1969 - *Determination of Potassium-40 by gamma-ray spectrometry for Potassium-40/Argon-40 geochronology*. Anal. Chem., 41: 1319-1322.
- FARRAR E., MAC INTYRE R. M., YORK D., 1968 - *A simple mass spectrometer for analysis of Argon at ultra high vacuum*. 12th Annual Meeting on Mass Spectrometry tenuto a Montreal, Canada.

- GEILMANN W., GEBAUHR W., 1953 - *Zur Fällung der Alkalimetalle als Tetraphenylborverbindungen*. Z. Anal. Chem., 139: 161-181.
- HARTUNG J. B., 1968 - *Application of the Potassium-Argon method to the dating of shocked rocks*. Ph. D. Thesis, Rice University, Houston, Texas.
- JÄGER E., 1969 - *Collection of results on standard materials*. Distribuita al «Colloquium on the geochronology of Phanerozoic orogenic belts», Zurigo, 1969.
- RAFF P., BROTZ W., 1951 - *Über die Bestimmung des Kaliums als Tetraphenylborkalium*. Z. Anal. Chem., 133: 241-248.
- REX D. C., DODSON M. H., 1970 - *Improved resolution and precision of Argon analysis using an MS 10 mass spectrometer*. Ecl. Geol. Helv., 63: 275-280.
- SIGNER P., MC DOWELL F. W., 1970 - *On-line Argon extraction system for rapid high precision routine analysis*. Ecl. Geol. Helv., 63: 311-322.
- SLAVIN W., 1969 - *Spettroscopia di assorbimento atomico*. Etas Kompas, Milano.

Interventi

E. Jäger: Did I understand you correctly that have only an 8 liter Vac-Ion pump on your extraction line?

P. Gasparini: Yes, but we are planning to put another 8 liter Vac-Ion pump to hold with dirty and young samples.

M. Nicoletti: Vorrei dei chiarimenti sul sistema di condensazione in azoto liquido e sugli eventuali frazionamenti sull'argon da essa prodotti.

P. Gasparini: Non abbiamo avuto alcuna prova di frazionamento isotopico dell'Ar durante le operazioni di purificazione.