

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АЗОТА-15 В КАЧЕСТВЕ ВНУТРЕННЕГО СТАНДАРТА
ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ КОЛИЧЕСТВА РАДИОГЕННОГО АРГОНА

А. Н. ДМИТРИЕВ, Е. Ф. ДОИЛЬНИЦЫН, В. М. КЛЯРОВСКИЙ, А. П. ПЕРЦЕВА

Институт геологии и геофизики СО АН СССР, Новосибирск

В практике отечественных лабораторий наиболее часто используется объемный метод измерения количества радиогенного аргона [1], что связано не только с научной и методической целесообразностью, сколько с имеющимися возможностями той или иной лаборатории. Метод изотопного разбавления [2] с использованием в качестве внутреннего стандарта аргона воздушного происхождения или обогащенного изотопом-36, хотя и более прост, чем объемный, но он не исключает сложной вакуумной и измерительной систем, операций очистки выделяемого аргона. Измерения отношений аргона-36 к аргону-40 сопровождаются расходованием аргона-40 (K_2), что обуславливает потери его и снижает точность датирования. Поэтому есть необходимость разработать способ извлечения, очистки и измерения радиогенного аргона, который в меньшей мере страдал бы отмеченными выше недостатками; обладал более высокой чувствительностью; был прост в освоении; позволял использовать малодефицитные материалы; обеспечивал высокую производительность, достаточную точность и экономичность. В значительной мере этим требованиям может удовлетворить способ, при котором, прежде всего, резко сокращалось бы число операций, обуславливающих накопление ошибки.

При объемном методе относительная ошибка определения количества радиогенного аргона X равна [3]:

$$\frac{\Delta X}{X} = \frac{\Delta Q}{Q} + \frac{\Delta \alpha}{\alpha} = \frac{\Delta Q}{Q} + \frac{\Delta K_2 K_B (K_B + 1) + \Delta K_B K_2 (1 + K_2)}{K_B (K_B - K_2) (1 + K_2)} \quad (1)$$

То же, при изотопном разбавлении:

$$\frac{\Delta X}{X} = \frac{\Delta \vartheta}{\vartheta} + \frac{\Delta \beta}{\beta} = \frac{\Delta \vartheta}{\vartheta} + \frac{1}{\beta} \left(\left| \frac{\partial \beta}{\partial K_B} \right| \Delta K_B + \left| \frac{\partial \beta}{\partial K_1} \right| \Delta K_1 + \left| \frac{\partial \beta}{\partial K_2} \right| \Delta K_2 + \left| \frac{\partial \beta}{\partial K_3} \right| \Delta K_3 \right) \dots, \quad (2)$$

где $\frac{\Delta Q}{Q}$, $\frac{\Delta \vartheta}{\vartheta}$ — относительная погрешность измерения количества аргона и эталона соответственно, $\frac{\Delta \alpha}{\alpha}$, $\frac{\Delta \beta}{\beta}$ — погрешности масс-спектрометрических определений; K_1 , K_2 , K_3 , K_B — коэффициенты, выражающие отношение изотопов аргона-36 к аргону-40 в эталонном аргоне, аргоне, выделенном из минерала, смеси радиогенного и эталонного, и воздушного соответственно.

В обоих случаях источниками ошибок являются: а. Погрешности при измерениях манометром Мак-Леода, в первом случае — радиогенного аргона, во-втором — дозы внутреннего стандарта. Обе погрешности примерно одного порядка. б. Погрешности масс-спектрометрических измерений несколько отличаются для обоих методов и зависят от величин измеряемых ионных токов и могут быть одного порядка [3]. Обогащение аргона изотопом аргона-36 заметных преимуществ по точности определения возраста, как это показано [3], не дает. Точность измерения может быть повышена при применении моноизотопа аргона-38, что технически и экономически пока невыгодно. Поэтому следует отыскать внутренний стандарт, допускающий практически любое необходимое отношение измеряемых величин ионных токов. Это условие может быть выполнено при использовании в качестве внутреннего стандарта азота-15.

Некоторым препятствием в использовании азота-15 в качестве внутреннего стандарта может служить наличие азота в минералах. Проведенные исследования [4] указывают на значительные вариации его содержания, правда, без указания изотопного состава. Предварительно удалить азот из образца возможно только при нагревании, что недопустимо, так как при этом возможны потери аргона. Чтобы решить вопрос о пригодности использования азота-15 в качестве внутреннего стандарта в присутствии азота, выделяющегося из породы, оценим их величины, предполагая, что изотопный состав азота, выделяющегося из образца, идентичен атмосферному.

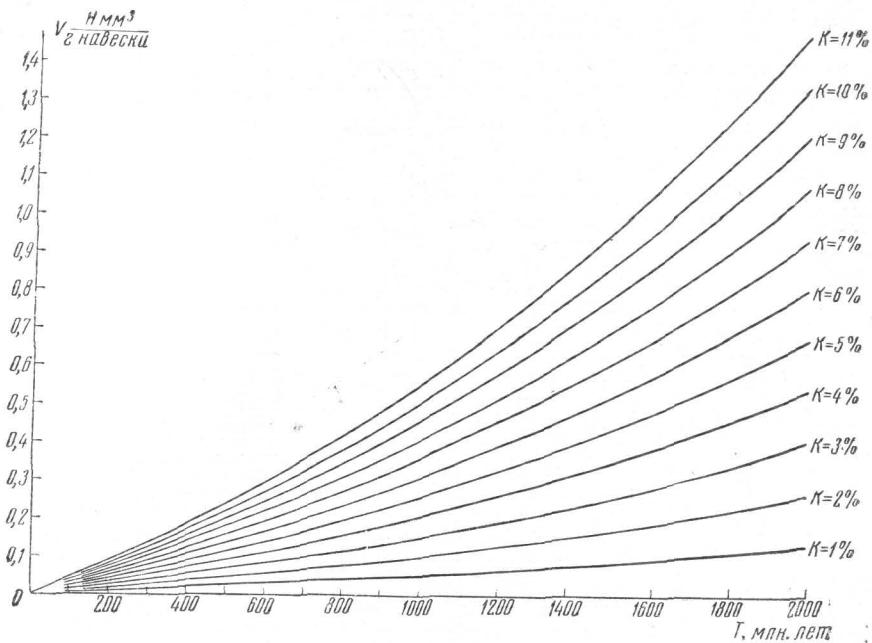


Рис. 1. Зависимость объема аргона от возраста и содержания калия

При содержании азота в породах порядка 10^{-4} вес. % [4] объемное количество N_2^{15} будет составлять $1,06 \cdot 10^{-4}$ $\text{нм}^3/\text{г}$. Количество вводимого стандарта N_2^{15} при навеске образца 0,5 г определяется величиной 14,9 $\text{нм}^3/\text{г}$.

Приведенная предварительная оценка позволяет утверждать о возможности использования N^{15} в качестве внутреннего стандарта. Производство изотопа азота-15 достаточно хорошо освоено нашей промышленностью и выпускается в виде различных химических соединений с азотом-15 в аммиачной группе. При разложении азот состоит из смеси молекул N_2^{14} , N^{14} , N^{15} , N_2^{15} , из которых нами будет использовано N_2^{15} . Применяя формулы газового анализа для бинарной смеси [5], можно определить количество радиогенного аргона X_A по строго дозированному количеству внутреннего стандарта C .

$$X_A = \frac{H_{Ar^{40}} h_{N_2^{15}}}{H_{N_2^{15}} h_{Ar^{40}}} \cdot C = \frac{H_{40} h_{30}}{H_{30} h_{40}} \cdot C, \quad (3)$$

где H_{30} , H_{40} — интенсивность ионных токов аргона Ar^{40} и азота N_2^{15} соответственно, h_{40} , h_{30} — чувствительность по аргону и азоту, C — количество внутреннего стандарта, измеренное в нм^3 . В этом случае относительная ошибка $\frac{\Delta X}{X}$ будет равна

$$\frac{\Delta X}{X} = \frac{\Delta C}{C} + \frac{\Delta H (H_{40} + H_{30})}{H_{40} H_{30}}, \quad (4)$$

где ΔC — абсолютная ошибка измерения количества внутреннего стандарта. Абсолютную ошибку измерения интенсивности ионных токов Ar^{40} и азота N_2^{15} можно принять одинаковой ΔH , поскольку величины измеряемых ионных токов по условию должны быть одного порядка $\Delta H \approx \Delta H_{40} \approx \Delta H_{30}$. Количество внутреннего стандарта определяется из навески раствора селитры, содержащей азот-15, с точностью до 10^{-5} нм^3 . В этом

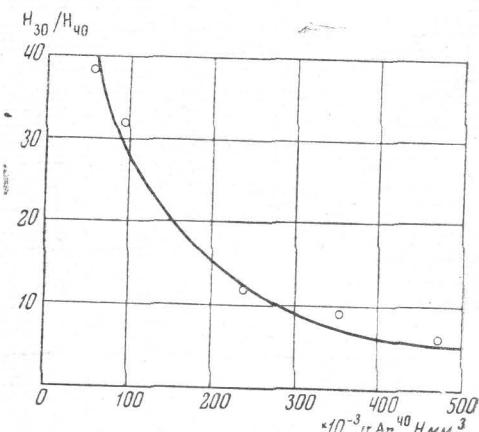


Рис. 2. Экспериментальная кривая для нахождения объема радиогенного аргона в зависимости от отношения H_{30}/H_{40}

случае член $\frac{\Delta C}{C}$ соизмерим по величине с $\frac{\Delta Q}{Q}$ и $\frac{\Delta \vartheta}{\vartheta}$. Из формулы (4) находятся наиболее выгодные условия измерения, при которых погрешности минимальны. Это получается при равных или близких измеряемых величинах азота и выделенного

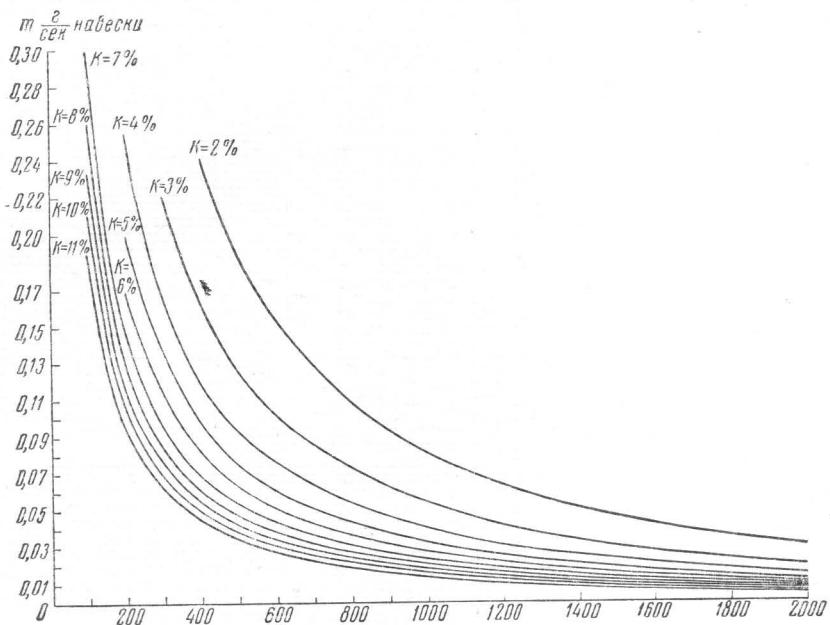


Рис. 3. Семейство кривых, отображающих секундный расход навески образца в зависимости от процентного содержания калия и возраста в млн. лет

аргона. Сам метод измерения при этом чрезвычайно прост. Чтобы воспользоваться для расчета формулой (3), необходимы чистые калибровочные газы. Не имея их в наличии, мы использовали для определения количественного состава смеси калибровочную кривую, которую построили по заранее приготовленным смесям M^{30} и M^{40} . Эти смеси приготавливались из аргона-40, который извлекался из определенной навески минерала с известным возрастом, и добавки определенного количества N^{15} . В результате получалась вполне определенная смесь газов с известным отношением M^{30}/M^{40} . Для удобства составления различного состава смесей количество азота каждый раз бралось постоянным, а переменное количество аргона, предварительно определенное по вспомогательному графику рис. 1, затем уточнялось расчетным путем. Определенное количество Ar^{40} гарантировалось известным возрастом образца, процентным содержанием калия и тщательным взвешиванием пробы, а количество получаемой массы M^{30} — предварительно проведенными плавками одной селитры с целью уточнения изотопного состава азота и степени обогащения его N^{15} . В результате масс-спектрометрических измерений азота оказалось:

m/e	28	29	30
Интенсивность пиков	34,890	2,865	0,930

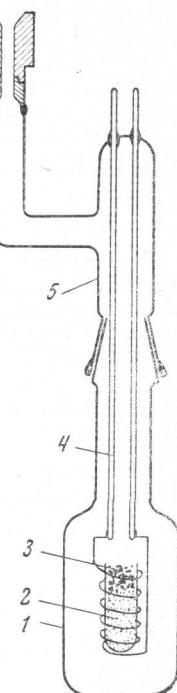
Зная концентрацию M^{30} и количество взятой для эксперимента селитры, рассчитываем ее содержание в nm^3 , которое используется для составления градуировочной кривой. Замеряя отношение M^{30}/M^{40} при различных содержаниях M^{40} на масс-спектрометре, получим градуировочную кривую рис. 2, которая в дальнейшем использовалась для определения неизвестного количества радиогенного аргона, извлекаемого при плавлении образцов неизвестного возраста.

Количество Ar^{40} , необходимое для датирования с использованием N^{15} , должно быть достаточным для проведения хотя бы одного масс-спектрометрического замера при определении интенсивностей M^{40} и M^{30} . Интенсивности измеряемых масс должны

быть одного порядка малости, чтобы уменьшить относительную ошибку. Соблюдение данных условий осуществлено определением секундного расхода газа на масс-спектрометре в нормальном режиме измерения и определением необходимого времени для снятия отсчета интенсивностей измеряемых масс. Зная расход газа, можно определить его минимальное количество. По секундному расходу газа, процентному содержанию калия в образце и по предполагаемому возрасту, пользуясь графиком рис. 3, находим необходимую «секундную» навеску в граммах. Произведение «секундной» навески и времени, необходимого для замера (15—20 сек) при визуальных отсчетах, дает необходимое количество навески в граммах. По графику (рис. 1) определяется предполагаемый объем в нм^3 Ar^{40} . Теперь остается взять определенное количество селитры, чтобы объем N_2^{15} в нм^3 был примерно равен объему Ar^{40} , извлекаемого из образца при плавлении. В зависимости от предполагаемого возраста и процентного содержания калия навеска бралась от 0,06 до 1 г. Навеска образца с эталоном селитры помещалась в кварцевый тигелек (рис. 4), сверху засыпалась небольшим количеством меди. Реактор 1, где происходила плавка образца, при помощи конусного перехода присоединялся к одному из каналов для анализируемого газа масс-спектрометра МИ-1305. После достижения давления 10^{-6} тора реактор перекрывался вентилем, и производилась плавка образца. Выделяющиеся аргон и азот проходили систему очистки, заключающуюся в вымораживании конденсирующихся газов при температуре жидкого азота ловушкой напускной системы масс-спектрометра. Процесс синхронной плавки и очистки длится 7—12 мин. Интенсивность масс M^{39} и M^{40} на масс-спектрометре МИ-1305 отсчитывалась по стрелочному прибору, в слу-

Рис. 4. Реактор для плавки образца

1 — кварцевый стакан со шлифом, 2 — навеска образца и селитры, 3 — медная стружка, 4 — токовводы, 5 — стеклянный держатель со шлифом, 6 — коваровый переход, 7 — узел крепления реактора к вакуумной системе масс-спектрометра



чае необходимости записывалась самописцем ЭПП-09. Некоторые данные определения абсолютного возраста приведены в таблице.

Образец	Навеска, г	$K, \%$	Отношение H_{39}/H_{40}	Возраст, млн лет		Относительная ошибка, %
				эталон	получено с использ. изотопа N^{15}	
Микроклин	0,100	10,92	31,82	1490	1580	+6
	0,250		12,04		1600	+7
	0,375		9,45		1490	0
Мусковит	0,100	8,09	33,75	1832	1870	+2

ВЫВОДЫ

Предлагаемый метод извлечения, очистки и измерения радиогенного аргона в настоящее время находится в стадии экспериментальной доработки, а первые положительные результаты дают право надеяться, что при некотором усовершенствовании он может войти в лабораторную практику.

Поступила в редакцию
12 марта 1964 г.

ЛИТЕРАТУРА

- Герлинг Э. К. Современное состояние аргонового метода определения возраста и его применение в геологии, М., 1961.
- Амирханов Х. И., Брандт С. Б. Определение абсолютного возраста пород по радиоактивному превращению калия-40 в аргон-40, Махач-Кала, 1956.

3. Доильницын Е. Ф., Перцева А. П. Геология и геофизика СО АН СССР, в печати, 1964.
 4. Виноградов А. П., Флоренский К. П., Волынец В. Ф. Геохимия, № 10, 1963.
 5. Барнард Дж. Современная масс-спектрометрия. Изд-во иностр. лит., М., 1957.

УДК 553.3/4

К ВОПРОСУ О ВТОРИЧНОМ РАССЕЯНИИ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Б. А. КОЛОТОВ, Е. А. КИСЕЛЕВА, В. З. РУБЕЙКИН

Как известно, рудные элементы месторождения рассеиваются во всех геохимических сферах, соприкасающихся с повышенными по отношению к фону концентрациями этих элементов. Этот, так называемый, вторичный ореол рассеяния чрезвычайно многообразен. Рудные компоненты присутствуют в рыхлых отложениях, водах, почвах, атмосфере, растениях и организмах. Различные стороны этого ореола используются при поисках рудных месторождений и с течением времени возможности использования вторичного ореола, видимо, будут расширены.

Нашиими работами также были обнаружены механические, водные и солевые ореолы рассеяния месторождений в Приморье. Однако в там, где исследования касались, казалось бы самых неожиданных объектов, обнаруживались повышенные против фона количества рудных компонентов (рис. 4).

При работах на различных сульфидных месторождениях было замечено, что дожди, выпадающие над месторождением, часто несут тяжелые металлы, количество которых вполне определимо аналитически дитизоновым методом. Было сделано предположение Рубейкиным, Колотовым, Киселевой, что это обусловлено рудными корами выветривания. При самом тщательном отборе проб дождя в пределах рудных полей и за их пределами получались результаты, показывающие, что дожди, выпадающие над рудным полем, несут заметно большее количество тяжелых металлов, чем вне его пределов (рис. 1).

Был проведен эксперимент, который мог бы подтвердить существование ореола рассеяния в атмосфере. Эксперимент состоял в следующем: 20 листьев определенного растения (луб) ополаскивали водой, не содержащей металлов. Металлы, присутствующие на поверхности листьев, попадали в воду. Их определяли

Рис. 1. Содержание металлов в дождевой воде на сульфидных месторождениях

Приморье

Дата от бора	ΣM γ/л	ΣM γ/л
на рудном поле	вне рудного поля	
4 VIII 62 г.	9	3
12 VIII 62 г.	15	4
16 VIII 62 г.	12	4,5
25 VIII 62 г.	10	6
30 VIII 62 г.	10	6

обычным дитизоновым методом. Было пройдено несколько профилей на трех сульфидных месторождениях вкрест простирания рудных тел с определением тяжелых металлов на поверхности листьев на точке. Результаты показаны на графиках (рис. 2). Как видим, над рудными телами наблюдается относительно четкий пик содержания тяжелых металлов.

Зимой на оловорудном месторождении по профилю вкрест простирания жилы были отобраны пробы снега. Снег отбирался в полиэтиленовые пакеты деревянной лопаточкой, обтянутой полиэтиленом, на высоте 10 см от почвы. После таяния в пробе определялись тяжелые металлы. Результаты показаны на рис. 3. Содержания металлов над жилой повышаются (следует заметить, что в отличие от эксперимента с ополаскиванием листьев, опыт со снегом не был повторен).

Предстоит сделать достаточное количество исследований, чтобы твердо доказать существование широкого ореола в атмосфере, который, скорее всего, в несколько раз превышает размеры рудного поля. Если предположить наличие такого ореола, то следует признать, что он будет представлен комплексом элементов, идентичным комплекс-