

Е. Ф. ДОИЛЬНИЦЫН,  
А. Н. ДМИТРИЕВ, В. С. КОЖЕВНИКОВ

**УСТАНОВКА  
ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ КОЛИЧЕСТВА РАДИОГЕННОГО АРГОНА  
ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ АБСОЛЮТНОГО ВОЗРАСТА  
ПО КАЛИЙ-АРГОНОВОМУ МЕТОДУ**

**ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время существуют два метода определения количества радиогенного аргона: объемный метод и метод изотопного разбавления.

Измерение аргона объемным методом разработано и применено Э. К. Герлингом. На установке этого типа выделение аргона из образца осуществляется в кварцевой трубке, разогреваемой внешней печью сопротивления. Малая теплопередача такой системы и сравнительно низкая температура размягчения кварца служат причиной большой длительности эксперимента (в зависимости от характера образца и величины навески процесс выделения аргона занимает до 12 ч), что отрицательно сказывается на производительности установки и увеличивает возможность загрязнения воздушным аргоном. К недостаткам этого типа установок относятся дороговизна кварцевых трубок и трудность кварцевувной обработки, а также относительно сложная система очистки аргона. Поправки, вводимые для учета примеси воздушного аргона, определяются с помощью масс-спектрометра.

Второй метод измерения аргона — метод изотопного разбавления — разработан в Дагестанском филиале АН СССР. В установках этого типа плавление образца осуществляется в корундизовом тигле с внутренней спиралью сопротивления из вольфрамовой проволоки. Скорость расплавления, а отсюда и выделение газов из минералов, по существу определяются производительностью кальциевой печи, которая может работать не выше определенного давления. Собственно плавка и очистка занимают от 60 мин и ниже. Очистка радиогенного аргона осуществляется металлическим кальцием, печь для испарения которого находится в одном сосуде с реактором. Масс-спектрометр при этом методе является постоянной и неотъемлемой частью установки. Увеличение ширины щелей ионного источника и постоянная « занятость» масс-спектрометра приводят к узкой специализации дорогостоящего прибора, а снижение разрешающей способности делает затруднительным его применение для других целей. К недостаткам этого типа установки следует отнести и большой расход дорогостоящих и дефицитных корундизовых тиглей и кальция. При этой схеме плавления образца и очистки аргона вся выгода от сравнительно быстрого проведения процесса сводится к минимуму, если учсть подготовительное время реактора к следующей плавке.

Нами была сделана попытка разработать такую технологическую схему выделения и очистки аргона, которая сочетала бы достоинства двух первых методов и в какой-то мере исключала их недостатки.

При разработке технологической схемы и узлов установки мы исходили из следующих технических требований:

1. Для максимального уменьшения фона воздушного аргона установка должна быть герметичной; обладать минимально возможным остаточным давлением в системе; обеспечивать минимально необходимое время плавки и очистки радиогенного аргона, а отсюда и минимальное время возможного натекания «воздушного» аргона.

2. Для уменьшения времени подготовки к плавке, поглощения газов и измерения объема аргона пути откачки, напуска и измерения должны иметь минимальную длину и достаточное поперечное сечение.

3. Количество извлеченного радиогенного аргона должно быть таким, чтобы оно «не потерялось» в системе установки и было больше остаточного фона.

4. Установка в целом должна быть конструктивно простой и удобной для эксплуатации.

5. Масс-спектрометр должен быть использован только во время анализа изотопического состава аргона.

Схема установки показана на рис. 1. Остаточное рабочее давление в установке создается двумя насосами, предварительно вакуума (41) и

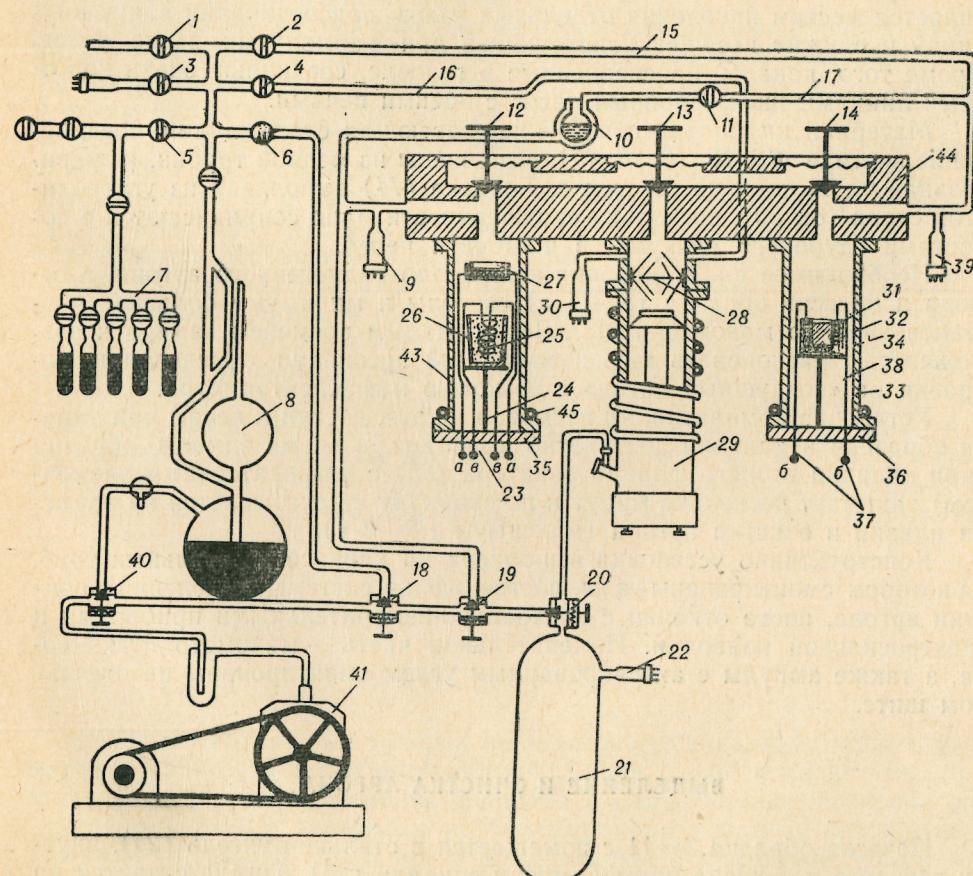


Рис. 1. Схема установки.

высокого (ЦВЛ-100) вакуума (29). Рабочее давление перед плавкой в реакторе (43) кальциевой печи (33), а также в измерительной части (8) находится в пределах от  $10^{-5}$ — $10^{-6}$  мм рт. ст. Герметичность установки достигается применением ножевых и конусных металлических уплотнений. Разъемные, эксплуатационные соединения уплотняются вакуумной резиной, уложенной в П-образное углубление для минимального соприкосновения с атмосферой и вакуумным пространством. Электрические вводы диаметром 4 мм, сделаны из переходов ковар — стекло — ковар. Вакуумные линии разобщаются металлическими вентилями с конусными клапанами из меди или стеклянными «вакуумными» кранами.

Время плавки и очистки сведено к минимуму конструкцией кальциевой печи (32) и дополнительно установленной ловушкой (10) с жидким азотом. Собственно время расплавления образца может быть очень малым — около минуты, так как мощности печи реактора для такой плавки вполне достаточно. Однако время плавки лимитируется скоростью поглощения посторонних газов, т. е. производительностью кальциевой печи, где необходимо поддерживать определенное давление, при котором возможно интенсивное парообразование кальция. Этот вопрос детально не изучен.

Пути откачки и количество вакуумных линий сведены к разумному минимуму.

Реактор (43), диффузионный насос (29), кальциевая печь (33) смонтированы на одной общей плате — головке установки (44), которая является местом крепления отдельных узлов подсоединения вакуумных линий и служит несущей конструкцией для упомянутых выше узлов. Кроме того, каналы, просверленные в головке, соединяют очень короткими линиями диффузионный насос с обеими печами.

Материал цилиндров печей — нержавеющая сталь, линии, соединяющие вентили (15, 16, 18, 20, 40), выполнены из медной трубы. Измерительная часть сделана из стекла. Головка (44) выполнена из углеродистой стали (ст. 50), поскольку ее поверхности мало соприкасаются с посторонними газами, в частности печей.

Необходимое для измерения количество радиогенного аргона, а огююда и навеска образца (3—11 г) сведены к минимуму большой чувствительностью манометра Мак-Леода, малым временем замера и возможностью расходовать весь извлеченный аргон при определении поправки на «воздушный аргон» с помощью масс-спектрометра.

Установка компактна, но несмотря на это, доступ к печам при замене образцов и кальция достаточно свободен, а время замены образца (при наличии второго фланца реактора (35) с нагревательным элементом) занимает несколько минут и по существу не оказывается на времени плавки и очистки аргона (максимум 1,5—2 ч).

Конструктивно установка выполнена на каркасе из стальных труб, на котором смонтированы узлы, состоящие из системы выделения и очистки аргона, поста откачки с контрольно-измерительными приборами и стеклянной подводки. Измерительная часть — манометр Мак-Леода, электросиловой подводки. Измерительная часть — манометр Мак-Леода, а также ампулы с активированным углем смонтированы на отдельном щите.

### ВЫДЕЛЕНИЕ И ОЧИСТКА АРГОНА

Навеска образца 3—11 г помещается в стальной тигель (26), внутри которого помещена вольфрамовая спираль (25). Тигель ставится на керамическую подставку (для уменьшения теплопотерь и электрической

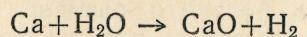
изоляции от «земли»), которая лежит на площадке, скрепленной с фланцем (35) при помощи стойки (24). Подвод электрической энергии осуществляется через вакуумные электрические вводы (23). В некоторых случаях бывают необходимы печи с окисью меди (27), которая монтируется на этом же фланце.

Реактор (43) откачивается примерно до  $10^{-2}$  мм рт. ст. через вентиль (19) насосом (41). Давление контролируется термопарным манометром (9), после чего вентиль (19) закрывается, открываются вентили (12) и (13), и производится откачка до высокого вакуума диффузионным насосом (29). Контроль давления осуществляется ионизационным манометром (30). Для предохранения реактора и кальциевой печи от попадания паров масла, которые пагубно влияют на работу кальциевой печи, предусмотрен отражатель масла (28). При достижении давления порядка  $10^{-6}$  мм рт. ст. вентиль (12) закрывается. Для ускорения обезгаживания реактора предусмотрен его подогрев наружной печью сопротивления, включаемой тумблером с пульта управления.

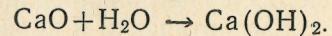
Нижний фланец (35) при этом предохранен от нагревания витком трубы (45), по которой циркулирует вода, включенная в общий цикл охлаждения установки. В ловушку (10) заливается жидкий азот.

Медленным подъемом температуры в тигле реактора образец доводится до расплавления, при котором происходит разрушение кристаллической решетки минерала, удерживающей аргон. Мощность печи не превышает 100 вт при навеске образца 3—11 г.

Одновременно с включением реактора для плавки образца включается кальциевая печь. Вынесение кальциевой печи из реактора целесообразно по следующим соображениям. В случае нахождения кальция в одном сосуде вместе с реактором (Даг. ФАН СССР) после каждой плавки необходимо тщательно очищать все детали реактора от сконденсировавшихся паров кальция, который при охлаждении имеет рыхлую поверхность и при соприкосновении с атмосферой жадно поглощает влагу, а также сорбирует на своей поверхности различные газы, которые впоследствии необходимо удалять. Кроме того, удаление кальция и его соединений, как правило, производится соляной кислотой, которую смывают водой. Вода, как известно, — очень нежелательный компонент в вакуумной системе. При этом после каждой плавки, как правило, кальциевая печь заряжается новой порцией кальция (с некоторым «запасом»). Кальций требует проведения «тренировки» (обезгаживания) перед испарением. Все это влечет за собой излишнюю потерю времени и излишний расход кальция. К тому же помещение кальция в реактор приводит к недостаточной очистке радиогенного аргона. Это видно из следующего. При связывании паров воды кальций вступает в реакцию по уравнению

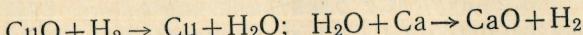


и, вероятно, далее



Получающийся при этом водород не связывается кальцием, так как температура кальция много выше 300—400° С, т. е. той температуры, при которой возможно связывание водорода в  $\text{CaH}_2$ . При определении радиогенного аргона изотопным разбавлением по методу Дагестанского филиала АН СССР, он «не вредит», но в случае волюметрического измерения не связанный водород может внести большую погрешность, поскольку увеличит объем оставшегося газа.

Наличие печи с окисью меди в этом случае оказывается недостаточным:



и т. д. Таким образом, происходит только «перекачка» кислорода от окиси меди к кальцию. Если отделить печь с окисью меди от кальциевой печи, то, возможно, образующиеся при разложении минералов газы  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  и углеводороды окисляются до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , которые вымогаются ловушкой с жидким азотом.

Поэтому в конструкции реактора Института геологии и геофизики СО АН СССР кальций помещен в отдельный сосуд, надежно перекрытый вентилем (14) после тренировки и откачивания диффузионным насосом и краном (11) от реактора. Такая герметизация и отделение кальциевой печи позволяют производить до 15 плавок без перезарядки кальция и последующих тренировок при навеске его в 10 г. Наличие ловушки (10) с жидким азотом позволяет вымогать пары воды, углеводороды (10) с жидким азотом позволяет вымогать пары воды, углеводороды и т. п., что повышает чистоту радиогенного аргона и облегчает работу кальциевой печи. Устройство кальциевой печи показано на рис. 1. Внутри цилиндра (33), совершенно аналогично цилинду реактора (43) на стойке (38) помещена собственно кальциевая печь, представляющая собой испаритель кальция. Подогрев осуществляется по образующей цилиндра и дну. Как известно, наилучшей связывающей способностью кальций обладает в парообразном состоянии. Испарение кальция, как отмечалось выше, происходит интенсивней при пониженном давлении, начиная от  $10^{-1}$  мм и ниже. Поэтому большое количество газов, образующееся в реакторе (43), попадает через дросселирующую линию с краном (11) к кальциевой печи. Контроль за работой кальциевой печи осуществляется при помощи термопарного манометра (39) и сводится по-существу к сохранению определенного давления с помощью баланса — «напуск — поглощение» в кальциевой печи.

Конец плавки образца определяется по конечной силе тока, протекающего по спирали реактора, конец поглощения — по улучшению вакуума и стабильному сохранению определенного давления при работающей кальциевой печи. Постоянство давления контролируется манометром Мак-Леода.

После двух-трех замеров через 3 мин в случае постоянства  $PV$ , производится замер количества радиогенного аргона с возможной примесью воздушного аргона.

Замена дорогостоящих и дефицитных корундизовых тиглей на стальные позволила производить при аккуратном удалении расплава из тигля до 35—40 плавок в одном тигле. При необходимости плавить большие количества исследуемого минерала, например 30—50 г, материал помещается в тигль большего размера с двойной коаксиальной спиралью для лучшего и быстрого расплавления.

В случае, когда необходимо отделить от аргона присутствующий гелий, первый вымогается на активированном угле, второй — эвакуируется насосами. Для транспортировки и хранения диогенного аргона предусмотрено его вымогивание на активированном угле и в специальных ампулах (7).

#### ИЗМЕРЕНИЕ КОЛИЧЕСТВА АРГОНА

После очистки аргон по линии (15) открытием кранов (2; 5) попадает в манометр Мак-Леода (8), тщательность изготовления которого позволяет производить замер давления в системе с большой точностью,

Измеряя давление в системе манометром Мак-Леода при каком-то значении  $\Delta V$ , и зная объем всей системы, нетрудно подсчитать количество радиогенного аргона.

Способы замера объема системы многочисленны. Чаще всего используется методика геометрического измерения или метод нескольких измерений манометром Мак-Леода. Точность методов зависит от точности измеренных геометрических величин или точности изготовления манометра Мак-Леода. Последний метод нам кажется предпочтительней, а первый применяется для проверки.

Расчет объема системы сводится к следующему. Вся система откачивается диффузионным насосом до постоянного, возможно глубокого вакуума, величины  $\Delta P_1 \Delta V_1$  замеряются манометром Мак-Леода. Они будут фигурировать при расчете остаточного давления в системе. После этого в манометр Мак-Леода при закрытых кранах (2, 4) вводится с помощью вентиля (18) и кранов (5, 6) сухой газ в количестве, достаточном для повторного измерения, например 5500 ( $PV$ ). «Зажатый» газ сохраняется в манометре. Оставшийся в системе откачивается при закрытом кране (6) по линии (16) через кран (4) до  $\Delta P_1 \Delta V_1$ .

При достижении предельного вакуума кран (4) закрывается, открываются краны (2) и (11), ртуть «опускается» и газ, находящийся в манометре, заполняет все пространство, в котором предполагается нахождение радиогенного аргона. Несколько повторных измерений манометром Мак-Леода убеждают в том, что газ заполнил всю систему и новое произведение ( $\Delta P_1 \Delta V_1$ ) постоянно. Если объем шара Мак-Леода будет —  $V_M$ , объем системы —  $V_c$ , первоначальное количество газа (за вычетом  $\Delta P_1 \Delta V_1$ )  $Q = 5450$  ( $PV$ ) и после распределения по всей системе  $q = 1200$  ( $PV$ ), тогда

$$V_c = \frac{Q}{q} V_M = k V_M;$$

для нашего случая

$$V_c = k V_M = 4,54 V_M,$$

количество измеряемого аргона в нормальных  $\text{мм}^3$  ( $n \text{ mm}^3$ ) при каком-то полученном  $PV$

$$V_{\text{арг}} = \frac{PV \cdot 4,54 \cdot 273}{760(273 + t^\circ)}$$

или после решения

$$V_{\text{арг}} = PV \cdot 4,54 \cdot 0,0012.$$

Поскольку условия  $t^\circ$  и  $P_{\text{атм}}$  меняются в очень малых пределах, а отношение объема шара Мак-Леода к объему системы — постоянная величина, произведение ( $4,54 \cdot 0,0012$ ) можно принять за постоянное. Тогда для нашего случая

$$V_{\text{арг}} = 54,48 \cdot 10^{-4} PV \text{ нмм}^3.$$

#### ОТКАЧНОЙ ПОСТ

Система кранов и вентиляй, а также наличие буферного форвакуумного баллона (21) позволяют обходиться двумя насосами (41) и (29).

На манометр Мак-Леода поставлен второй, резервный, форвакуумный насос. Контроль вакуума осуществляется тремя термопарными и одним ионизационным датчиками.

### ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ПИТАНИЕ

Вся электрическая разводка от 3-фазной сети осуществлена на панели управления. Электрическая схема питания установки показана на рис. 2.

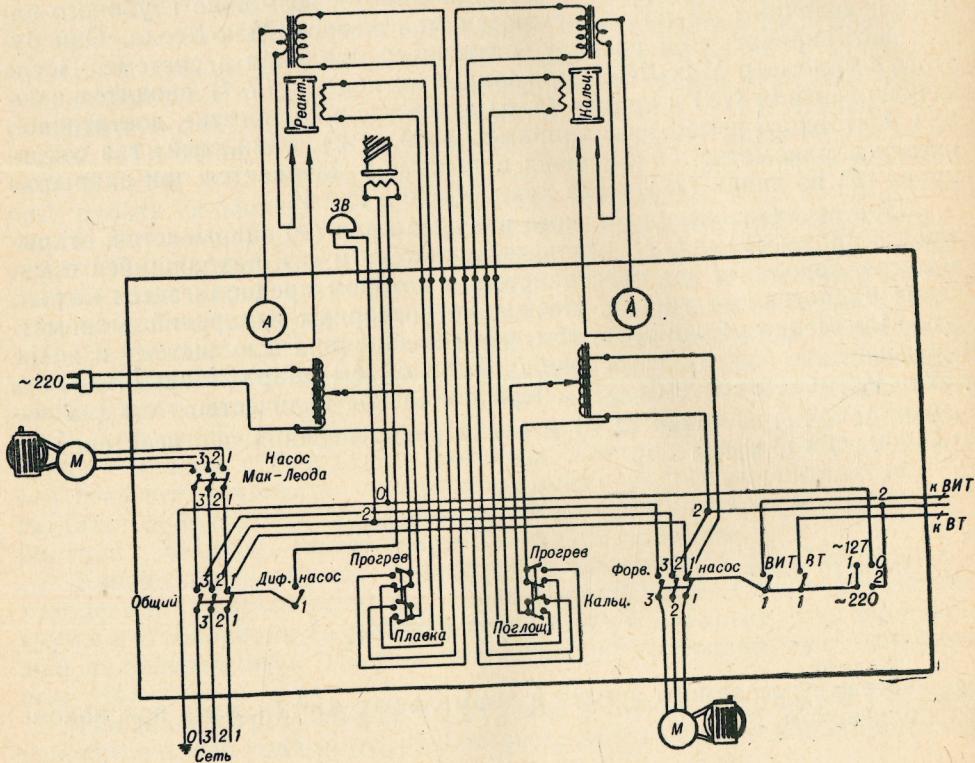


Рис. 2. Электрическая схема питания установки.

В случае необходимости работы «медной» печи используется дополнительная аналогичная линия питания, как на реакторе, или временно подключаются концы кальциевой печи.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описанная аргоновая установка довольно стабильна и надежна в работе. Ее работа неоднократно контролировалась как повторными определениями объема радиогенного аргона, так и определениями возраста образцов от докембрийских до меловых и третичных. Серьезной проверкой работы этой установки явилось определение возраста общесоюзных кембрийских эталонных проб, разосланных комиссией по определению абсолютного геологического возраста геологических формаций ОГИ АН СССР. Результаты определения содержания в этих

### Результаты определения аргона и эталонных проб (в $\text{мм}^3/\text{г}$ )

Лаборатория	Число определений	Микроклин	Число определений	Биотит	Число определений	Мусковит
ИГиГ СО АН СССР РИАН (лаборатория И. Е. Старика)	2	0,9100	2	0,8594	2	0,9630
РИАН (лаборатория Л. В. Комлева)	3	0,965	5	0,893	3	1,022
Лаборатория геологии докембия АН СССР Уральский филиал АН СССР	—	—	2	0,872	2	0,978
ВСЕГЕИ	2	0,937	3	0,885	2	0,970
Геологический институт АН СССР	7	0,977	5	0,940	5	1,035
	3	0,896	3	0,899	3	0,980
	4	0,877	4	0,855	4	0,964
Среднее		0,927		0,886		0,987

пробах радиогенного аргона, в сравнении с данными других лабораторий, приведены в таблице. Как видно из приведенных данных, содержание радиогенного аргона, определенного нами, находится в полном соответствии с определениями других лабораторий.

Авторы выражают благодарность В. М. Кляровскому за оказанную большую помощь при организации экспериментальных работ, а также Ю. А. Огурцову, принимавшему активное участие в монтаже, наладке и испытании установки.

Институт геологии и геофизики  
Сибирского отделения АН СССР,  
Новосибирск

Поступила в редакцию  
18/II 1963